BRANDSCHUTZ-FORSCHUNG

DER BUNDESLÄNDER

BERICHTE

Untersuchung des Brandverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien in verschiedenen Anwendungen und Ableitung einsatztaktischer Empfehlungen

- Aufbau, Eigenschaften und Einsatzgebiete
- Sicherheitstechnische u. toxikologische Betrachtungen
- Gefahrgutrechtliche Bestimmungen - Transport
- Lagerung
- Sammlung und Recycling
- Branddetektion und Brandbekämpfung
- Versuche an der FFB

von Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Forschungsstelle für Brandschutztechnik

175

STÄNDIGE KONFERENZ DER INNENMINISTER UND -SENATOREN DER LÄNDER, ARBEITSKREIS V, AUSSCHUSS FÜR FEUERWEHR-ANGELEGENHEITEN, KATASTROPHENSCHUTZ UND ZIVILE VERTEIDIGUNG

Ständige Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung

Forschungsbericht Nr. 175

Untersuchung des Brandverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien in verschiedenen Anwendungen und Ableitung einsatztaktischer Empfehlungen

- Aufbau, Eigenschaften und Einsatzgebiete
- Sicherheitstechnische u. toxikologische Betrachtungen
- Gefahrgutrechtliche Bestimmungen - Transport
- Lagerung
- Sammlung und Recycling
- Branddetektion und Brandbekämpfung
- Versuche an der FFB

von

Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Forschungsstelle für Brandschutztechnik

Karlsruhe

September 2015

FA. Nr. 220 (1/2012) und 224(1/2013) ISSN 0170-0060

BERICHTSKENNBLATT

<table>
<tr><td>Nummer des Berichtes:

175</td><td colspan="2">Titel des Berichtes:
Untersuchung des Brandverhaltens von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien in verschiedenen Anwendungen und Ableitung einsatztaktischer Empfehlungen
• Aufbau, Eigenschaften und Einsatzgebiete
• Sicherheitstechnische u. toxikologische Betrachtungen
• Gefahrgutrechtliche Bestimmungen – Transport
• Lagerung
• Sammlung und Recycling
• Branddetektion und Brandbekämpfung
• Versuche an der FFB</td><td>ISSN:

0170-0060</td></tr>
<tr><td colspan="2">Autor:
Dipl.-Ing. Jürgen Kunkelmann</td><td colspan="2">durchführende Institution:
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Forschungsstelle für Brandschutztechnik, Hertzstr. 16, D-76187 Karlsruhe</td></tr>
<tr><td colspan="2">Nummer des Auftrages:
FA. Nr. 220 (1/2012) und 224(1/2013)</td><td colspan="2" rowspan="2">auftraggebende Institution:
Ständige Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung</td></tr>
<tr><td colspan="2">Abschlussdatum: September 2015</td></tr>
<tr><td>Seitenzahl: 211</td><td>Bilder: 19</td><td>Tabellen: 56</td><td>Literaturverweise: 122</td></tr>
<tr><td colspan="4">Kurzfassung:
Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien, nichtwiederaufladbar) und Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Sekundärbatterien, Akkus, wiederaufladbar) werden aufgrund ihres hohen Energiespeichervermögens zunehmend als Batterien bei unterschiedlichen Anwendungen für elektrische Verbraucher eingesetzt.
Aufgrund spektakulärer Ereignisse wurde die mögliche Problematik von lithiumhaltigen Batterien in der Öffentlichkeit bekannt. Das Versagen von hauptsächlich Lithium-Ionen-Batterien, aber auch von Lithium-Metall-Batterien, z.B. in Flugzeugen, Fahrzeugen, Notebooks, Smartphones etc. führte in den letzten Jahren zu großen Rückrufaktionen.
Im Falle des Versagens von Lithium-Ionen-Batterien entstehen neben der Bildung von Fluorwasserstoff und Phosphorsäure auch giftige und kanzerogene Stoffe. Weiterhin werden je nach Zusammensetzung der Batterien Schwermetalle in Form von Nickel- und Cobaltoxiden sowie Graphit (mögliche Gefährdung durch Staubexplosion, insbesondere bei großen Batterien in Räumen sowie Beschädigung von Geräten aufgrund von Kurzschlüssen) freigesetzt. Hier sei insbesondere auch auf die Gefährdung von schlafenden Personen hingewiesen. Beim Versagen freiwerdende schwere Elektrolytdämpfe können sich vor der Entzündung im Bodenbereich sammeln und quasi einen zündfähigen See bilden, der zunächst nicht von optischen Rauchmeldern an der Decke detektiert wird. Das Aufladen von z.B. Smartphone- oder E-Bike-Batterien im Wohngebäude oder Hotelzimmer über Nacht ist daher aus Sicherheitsgründen zu überdenken.
Für Feuerwehreinsatz- und Rettungskräfte sind die personenschutz- und umweltrelevanten Erfordernisse an die persönliche Schutzausrüstung (Gefährdung durch Brand, chemische Stoffe und elektrische Gefährdung), die Brandbekämpfung sowie die Löschmittelrückhaltung von großer Bedeutung. Für die Einsatzkräfte ist hierbei nicht nur das Versagen von lithiumhaltigen Batterien bei der Verwendung in Geräten oder Fahrzeugen mit fest eingebauten Batterien von Interesse, sondern auch die Gefahr von Bränden im Zusammenhang mit größeren Ansammlungen derartiger Batterien beim Transport (Straße, Schiene, Flugzeug, Schiff), lagermäßig in Gebäuden, Brände durch versagende Batterien in Wohngebäuden, Hotels etc., Gefährdungen und Versagen von Batterien aufgrund der Überschwemmung von Kellerräumen, z.B. bei Photovoltaik-Speichern und Elektrofahrrädern. Bei der Brandbekämpfung mit Wasser ist eine mögliche Wasserstoff- bzw. Knallgasbildung zu berücksichtigen. Eine weitere mögliche Brandgefahr ergibt sich beim Sammeln, bei der Lagerung und beim Recycling von gebrauchten oder beschädigten Batterien, teilweise noch im geladenen Zustand und mit nicht isolierten Anschlusspolen.

Des Weiteren wird über Versuche an der FFB zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung und Schadstofffreisetzung bei lithiumhaltigen Batterien sowie Prüfung der Feuerwiderstandsfähigkeit von Fahrzeugbatterien u. a. nach ECE R 100 berichtet.</td></tr>
<tr><td colspan="4">Schlagwörter: Lithium-Ionen-Batterien, Lithium-Metall-Batterien, Toxizität, Transport, Lagerung, Sammlung, Recycling, Brandbekämpfung, Prüfung der Feuerwiderstandsfähigkeit, ECE R 100</td></tr>
</table>

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS **I**

TABELLENVERZEICHNIS **III**

1. VORWORT **1**

2. AUFBAU, EIGENSCHAFTEN UND SICHERHEITSTECHNISCHE BETRACHTUNG VON LITHIUMHALTIGEN BATTERIEN **6**

2.1. Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien) 7

2.1.1. Bauformen von Lithium-Metall-Batterien 7

2.1.2. Stoffliche Zusammensetzung von Lithium-Primär-Zellen und toxikologische Eigenschaften der Bestandteile 8

2.2. Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Ionen-Sekundärbatterien, Akkus) 12

2.2.1. Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien 12

2.2.2. Energieinhalt von Lithium-Ionen-Batterien in unterschiedlichen Anwendungen 15

2.2.3. Stoffliche Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Zellen und toxikologische Eigenschaften der Bestandteile 18

2.3. Sicherheitstechnische Betrachtungen von Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien 26

2.3.1. Versagen von Zellen und Batterien - Chemische Reaktionen, Schadstofffreisetzung, toxikologische Betrachtungen, Thermal Runaway 26

2.3.2. Sicherheitstechnische Beurteilung - Konstruktionskriterien, Schutz- und Überwachungseinrichtungen 41

2.3.3. Sicherheitstests für Lithium-Ionen-Batterien 53

2.3.4. Möglichkeiten der Entladung von lithiumhaltigen Batterien vor dem Transport 60

2.3.5. Gefälschte Lithium-Ionen-Batterien und Ladegeräte 62

3. TRANSPORT, LAGERUNG, SAMMLUNG UND RECYCLING VON LITHIUMHALTIGEN BATTERIEN **63**

3.1. Transportvorschriften (Straßen-, Schienen-, Luft-, Seeverkehr, Binnenschifffahrt) - Klassifizierung von Lithium-Metall- sowie Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien 63

3.1.1. ADR-Richtlinien - Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien auf der Straße 69

3.1.2. IATA - DGR - Richtlinien - Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien im Luftverkehr 77
3.2. Lagerung von lithiumhaltigen Batterien 79
3.3. Sammlung und Recycling 89
3.3.1. Batterien (nicht in Geräten eingebaut) 89
3.3.2. Elektroaltgeräte mit eingebauten Batterien 94
3.4. Beförderung von beschädigten Lithium-Batterien 95

4. AUSGEWÄHLTE EINSATZGEBIETE VON LITHIUM-IONEN-BATTERIEN UND LITHIUM-METALL-BATTERIEN 98

4.1. Fahrzeuge mit Hochvolt-Systemen 98
4.1.1. Klassifizierung 98
4.1.2. Durchführung von Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen - Erforderliche Qualifikation 99
4.1.3. Unfallhilfe, Bergen und Transport von beschädigten Fahrzeugen mit Hochvolt-Systemen 102
4.1.4. Ladestationen für Elektrostraßenfahrzeuge 115
4.2. Elektrofahrräder (Pedelec, E-Bike) 118
4.3. Schiffe (RoRo- und RoPax) 123
4.4. Passagier- und Frachtflugzeuge 125
4.5. Photovoltaik-Speicher 129
4.6. Funkgeräte und Hör-/ Sprechgarnituren der Feuerwehr 138

5. BRANDSZENARIEN – BRANDDETEKTION - BRANDBEKÄMPFUNG – PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG - LÖSCHMITTEL UND LÖSCHTECHNIKEN 139

5.1. Mögliche Brandszenarien 139
5.2. Persönliche Schutzausrüstung - Feuerwehr-Dienstvorschrift 500 (FwDV 500) und Arbeiten an HV Systemen 140
5.3. Branddetektion und Brandbekämpfung – Eignung von Löschmitteln 143
5.3.1. Branddetektion 143
5.3.2. Brandbekämpfung 144
5.4. Löschmittel – Umweltrelevante Gesichtspunkte 155

6. VERSUCHE MIT LITHIUM-IONEN-BATTERIEN UND LITHIUM-METALL-BATTERIEN AN DER FFB 158

6.1.1. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien 158

6.1.2. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge - Prüfung der Feuerwiderstandsfähigkeit nach ECE R 100 162

6.1.3. Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie 164

7. ZUSAMMENFASSUNG 169

8. LITERATURVERZEICHNIS 182

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Zylindrische Zelle (Hardcase) 12

Abbildung 2: Prismatische Zelle (Hardcase) 13

Abbildung 3: Pouch-Zelle (Coffee-Bag-Zelle, Softpack) 13

Abbildung 4: Batteriespeicher zur Stromnetzstabilisierung [WEMAG AG, Schwerin] 16

*Abbildung 5: B*eispiel für einen Lithium-Ionen-Batterie-Prüfraum mit Feuerwiderstand F90 bzw. REI 90 von innen und außen [Denios /2015/] 59

Abbildung 6: Beispiel für einen Lagerraum für Lithium-Ionen-Batterien mit Feuerwiderstand F90 bzw. REI 90 von innen und außen [Denios /2015/] 59

Abbildung 7: Gefahrgut-Transport von Lithium-Metall-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien - Gefahrgutklasse 9: Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände 65

Abbildung 8: Kennzeichnung eines Versandstückes für Lithium-Ionen-Batterien gemäß SV 188 [ADR2015 /2014/] 73

Abbildung 9: Sammelbox des GRS gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) 90

Abbildung 10: Sammelbox des GRS gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) 90

Abbildung 11: Sammelbox des GRS für gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) 90

Abbildung 12: Sammelbox des GRS gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) 91

Abbildung 13: Beispiele für VG I Verpackungen (Aluminium- und Stahlbehälter) zum Transport beschädigter Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) 97

Abbildung 14: Kurz-Checkliste für Lithium-Ionen-Heimspeicher [KIT /2014/], [Kaiser, J. et al. /2015/] 133

Abbildung 15: Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung sowie der Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien an der FFB 159

Abbildung 16: Versuch mit einer Lithium-Ionen-Batterie (Zylind. Zelle: Typ 18650) in normaler Luftatmosphäre [FFB] 160

Abbildung 17: Versuch mit einer Lithium-Metall-Batterie (Lithium Fotobatterie CR-123A) in normaler Luftatmosphäre [FFB] 161

Abbildung 18: Prüfung der Feuerbeständigkeit von Lithium-Ionen Fahrzeugbatterien nach [ECE R 100 /2013/]. 162

Abbildung 19: Beispiel - Prüfung der Feuerbeständigkeit von Lithium-Ionen Fahrzeugbatterien nach [ECE R 100 /2013/] an der FFB - hier: Lithium-Ionen-Batterie über dem Benzin-Poolfire in Phase B: Direkte Beflammung (Batterie aus Geheimhaltungsgründen unkenntlich gemacht). 163

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1-1: Energiedichte ausgewählter Energiespeicher und Primärenergieträger. 2

Tabelle 2-1: Auswahl handelsüblicher Ausführungen von Lithium-Metall-Batterien. 7

Tabelle 2-2: Auswahl und Eigenschaften von Stoffen und Bestandteilen, die bei handelsüblichen Lithium-Metall-Batterien zum Einsatz kommen können. [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Weydanz, W./2006/], [Gestis /2015/] 8

Tabelle 2-3: Stoffeigenschaften, chemische Reaktionen und toxikologische Eigenschaften von Lithium. [Gestis /2015/], [Keune, H., Augustin, M., /1972/) 11

Tabelle 2-4: Technische Stromrichtung und Richtung der Elektronenbewegung [Springer, G. /1989/], Laden und Entladen von Lithium-Ionen-Batterien [Jossen, A., Weydanz, W. /2006/] 14

Tabelle 2-5: Spannung und Energieinhalt von Lithium-Ionen-Batterien in unterschiedlichen Anwendungen (Auswahl) 15

Tabelle 2-6: Auswahl und Eigenschaften von Stoffen und Bestandteilen, die bei handelsüblichen Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz kommen können. [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Weydanz, W./2006/], [BSW et al. /2014/], [Gestis, 2015], [Enderlein, H. et al. /2012/] 18

Tabelle 2-7: Stadien des Versagens einer Lithium-Ionen-Batterie bis zum thermischen Durchgehen (Thermal Runaway). 26

Tabelle 2-8: Chemische Reaktionen des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) mit Wasser. [Korthauer, R. et al. /2013/] 32

Tabelle 2-9: Eigenschaften von Fluorwasserstoff (HF). [Gestis /2015/] 32

Tabelle 2-10: Eigenschaften von Phosphorsäure (H_3PO_4) [Gestis /2015/] 33

Tabelle 2-11: Typische Zusammensetzungen für verschiedene Lithium-Energie-speicher [Lambotte, S. /2012/] 34

Tabelle 2-12: Abschätzung der mit Fluorwasserstoff (HF) belasteten Luft in Abhängigkeit von der Akkumasse. [Lambotte, S. /2012/] 35

Tabelle 2-13: Energieinhalte und freigesetzte Gasmengen beim Versagen von Lithium-Ionen-Batterien. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] 36

Tabelle 2-14: „Schmelzenergieinhalt“ verschiedener Lithium-Ionen-Zellen und –Batterien. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] 37

Tabelle 2-15: Energieinhalte unterschiedlicher Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen ohne Berücksichtigung des Kathodenmaterials pro Ah Zellkapazität. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] 38

Tabelle 2-16: Batterie bzw. Batteriesystem. [BSW, KIT et al. /2014/] 41

Tabelle 2-17: Mögliche Ursachen für Brandschäden bei Lithium-Ionen-Batterien [Opp, A. /2013/]. 51

Tabelle 2-18: Gefährdungsklassen (Hazard level) nach EUCAR (European Council for Automotive R & D). [Korthauer, R. et al. /2013/] 54

Tabelle 2-19: Tests für Lithium-Metall- und Lithium-Ionen-Batterien nach UN Prüfhandbuch Teil III Abschnitt 38.3. [UN - Tests and Criteria /2013/, [BAM-Prüfungen und Kriterien /2015/]) 55

Tabelle 2-20: Möglichkeiten der Entladung von Lithium-Ionen-Batterien. 60

Tabelle 2-21: Warnhinweis zu gefälschten Lithium-Ionen-Batterien und Ladegeräten. [Canon /2014/] 62

Tabelle 3-1: Verkehrsträgerspezifische Regelwerke für den Transport gefährlicher Güter [ADR /2015/, RID /2015/, ICAO/2015/, IATA - 1 /2015/], IMDG /2014/, ADN /2013/] 64

Tabelle 3-2: UN Gefahrgutvorschriften für Lithiumbatterien [UN – Model Regulations /2013/]. 68

Tabelle 3-3: Fahrzeuge nach UN 3166 und UN 3171 [UN – Model Regulations /2013/, ADR 2015 /2014/] 68

Tabelle 3-4: Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sondervorschriften, Verpackungsanweisungen und multilaterale Vereinbarungen [ADR 2015 /2014/]. 70

Tabelle 3-5: Multilaterale Vereinbarung M 228 des ADR über die Beförderung von Prototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen (UN 3480) [BMVI – M 228 /2015/] 74

Tabelle 3-6: Transport von Lithium-Ionen-Batterien im Gepäck [Air France /2015/]. 78

Tabelle 3-7: Versuche in einem Hochregallager mit in Kartons verpackten Lithium-Ionen-Batterien [Ditch, B., de Vries, J. /2013/] 79

Tabelle 3-8: Allgemeine Sicherheitsregeln beim Umgang mit Lithium Batterien [VdS 3103 /2012/] 86

Tabelle 3-9: Hinweise zur Lagerung von Lithium-Batterien [VdS 3103 /2012/] 87

Tabelle 3-10: Hinweise zur Bereitstellung von Lithium-Batterien in Produktions-bereichen [VdS 3103 /2012/] 88

Tabelle 3-11: Kriterien zur Diagnose von defekten Lithium-Ionen-Batterien [ZVEI, IVG, EPTA /2014/] 95

Tabelle 4-1: Sicherheitsregeln für elektrotechnische Arbeiten an Hochvolt-Systemen von Fahrzeugen. [DGUV-I 8686 /2012/] 99

Tabelle 4-2: Notwendige Qualifikation in Abhängigkeit der auszuführenden Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen für Arbeiten in Entwicklung und Fertigung nach [DGUV-I 8686 /2012/]. 101

Tabelle 4-3: Hinweise (Auswahl) für die Unfallhilfe und das Bergen von verunfallten Fahrzeugen und Komponenten mit Hochvolt (HV)-Energiespeicher/-Antrieben [VDA /2013/]. 103

Tabelle 4-4: Erkennen von Elektrofahrzeugen beim Feuerwehreinsatz nach [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/] 108

Tabelle 4-5: Brandbekämpfung bei Elektrofahrzeugen nach [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/]. 109

Tabelle 4-6: Gefährdungsbeurteilung Brand von Fahrzeugen mit Elektroantrieb [AGBF, DFV /2014/]. 111

Tabelle 4-7: Rettungs- und Löscharbeiten an PKW mit alternativer Antriebstechnik [DGUV 205-022 /2012/] 113

Tabelle 4-8: Lademöglichkeiten von Elektrostraßenfahrzeugen nach [VdS 3471 /2015/] 115

Tabelle 4-9: Vor- und Nachteile des kabellosen sowie kabelgebundenen Ladens in Bezug auf die Sicherheit [Charge /2011/] 117

Tabelle 4-10: Hinweise des Infocenters der R + V Versicherung zum Betrieb von E-Bikes und Pedelecs [R + V /2015/] 120

Tabelle 4-11: Hinweise für das Laden von Pedelecs bzw. E-Bikes gemäß [VdS 3471 /2015/]. 121

Tabelle 4-12: Brand eines Photovoltaik-Speichers am 24.8.2013 in Filderstadt. [Reeh, A., Thorns, J. /2014/] 129

Tabelle 4-13: Einsatz an stationären Lithium-Solarstromspeichern - Merkblatt für Einsatzkräfte [BUW, GDV et al. /2014/] 134

Tabelle 5-1: Löschversuche an Lithium-Ionen-Antriebsbatterien [Egelhaaf, M. et al. /2013/] 144

Tabelle 5-2: Brandbekämpfungsmaßnahmen und Einsatz von Löschmitteln bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Zusammenstellung von verschiedenen Autoren. 148

Tabelle 6-1: Versuchsaufbau zur Durchführung von Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien. [FFB] 159

Tabelle 6-2: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie (Zylindrische Zelle: Typ 18650) in normaler Luftatmosphäre. [FFB] 160

Tabelle 6-3: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie (Fotobatterie: Typ CR-123A) in normaler Luftatmosphäre. [FFB] 161

Tabelle 6-4: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie – Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [FFB /2011/]. 165

Tabelle 6-5: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie – Metallscreening [FFB /2011/]. 166

Tabelle 6-6: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Fahrzeugbatterie – Anionen, physikalisch-chemische Parameter [FFB /2011/] 167

Tabelle 6-7: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Fahrzeugbatterie – Organische Screeninganalyse mit der Gaschromatograph-Headspace-Methode [FFB /2011/] 167

Tabelle 6-8: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Fahrzeugbatterie – Dioxine und Furane [FFB /2011/] 168

Bemerkung zu den vorliegenden Untersuchungen

Jede Nennung kommerzieller Produkte geschieht nur zu Informationszwecken. Damit ist keine Empfehlung des genannten Produkts durch die Forschungsstelle für Brandschutztechnik am Karlsruher Institut für Technologie verbunden.

Die ausgewerteten in- und ausländischen Untersuchungen geben den Standpunkt und die Meinung der jeweiligen Autoren wieder und stellen nicht notwendigerweise den Standpunkt des Verfassers dieses Forschungsberichtes dar.

1. Vorwort

Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien) und Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Sekundärbatterien, Akkus) werden aufgrund ihres hohen Energiespeichervermögens zunehmend als Batterien bei unterschiedlichen Anwendungen für elektrische Verbraucher eingesetzt.

Die nichtwiederaufladbaren Lithium-Metall-Batterien weisen eine hohe Zellspannung, hohe spezifische Energie und Energiedichte bei gutem Tieftemperaturverhalten und eine geringe Selbstentladung (bis > 10 Jahre Lagerfähigkeit) auf.

Die Einsatzgebiete sind z.B.

- netzunabhängige Versorgung von elektronischen Geräten im militärischen und industriellen Bereich
- in der Sicherheitstechnik z.B. in Langzeit-Rauchwarnmeldern
- in elektronischen Energiezählern und Heizungskostenverteilern
- Pufferbatterien für elektrische Geräte wir z.B. Kameras, Uhren, speicherprogrammierbare Steuerungen (SPS)
- in Kraftfahrzeugen: Airbags, automatische Kollisionssysteme, Gurtstraffer, Bremsensteuerung, Kommunikationssysteme, digitale Fahrtenschreiber, Türen, Schlösser, Motorsteuerung, Bordrechner, Systeme zum Wiederauffinden gestohlener Fahrzeuge, Telematik / eCall, Reifendruckkontrolle

Aufladbare Lithium-Ionen-Batterien haben als Vorteile eine hohe spezifische Energie und Energiedichte und einen sehr geringen Memory-Effekt.

Die Selbstentladung von Lithium-Sekundärbatterien ist allerdings höher als bei Lithium-Primärbatterien.

Weiterhin ist die Energiedichte bei Lithium-Sekundärbatterien geringer als bei Lithium-Primärbatterien.

Die Einsatzgebiete von Lithium-Ionen-Batterien sind z.B.

- Antriebsbatterien in elektromotorbetriebenen Fahrzeugen wie PKW, Nutzfahrzeugen, Elektrobusse, Elektrofahrräder, Elektrorollstühle
- schnurlose“ Elektrowerkzeuge und Gartengeräte,
- Mobiltelefone, Smartphones, Funkgeräte, Kameras, Camcorder, Spielzeuge
- Sicherheitsstromversorgungen, Notfallsysteme
- Medizinische Geräte
- Photovoltaik-Speicher (privater und kommerzieller Bereich)

Tabelle 1-1 zeigt den Vergleich der Energiedichte ausgewählter Energiespeicher und Primärenergieträger.

Tabelle 1-1: Energiedichte ausgewählter Energiespeicher und Primärenergieträger.

System / Stoff	Energiedichte	Bemerkung
Blei-Akku	ca. 35 Wh/kg	Sekundärbatterie
NiCd-Akku	ca. 40 - 60 Wh/kg	Sekundärbatterie
NiMH-Akku	ca. 70 - 100 Wh/kg	Sekundärbatterie
Lithium-Ionen-Batterie	ca. 100 – 200 Wh/kg	Sekundärbatterie
Lithium-Mangandioxid-Batterie	ca. 200 Wh/kg	Primärbatterie
Lithium-Schwefel-Akku	ca. 350 Wh/kg	Sekundärbatterie in der Entwicklung, bisher ohne praktische Bedeutung
Lithium-Thionylchlorid-Batterie	ca. 500 – 650 Wh/kg	Primärbatterie
Lithium-Luft-Akku	ca. 450 – 1.000 Wh/kg	Sekundärbatterie, in der Entwicklung, bisher ohne praktische Bedeutung
Aluminium-Luft-Batterie	ca. 1.300 Wh/kg	Primärbatterie, hohe Selbstentladung
Wasserstoff	ca. 33.300 Wh/kg	
Benzin / Diesel	ca. 12.000 Wh/kg	

Nach [Berger /2012/] umfasst der Markt für Lithium-Ionen-Batterien für PKW derzeit über 100 Unternehmen weltweit. Die Produktionskapazität in diesem Markt wird 2015 voraussichtlich doppelt so groß sein wie die Nachfrage. Bis 2015 führen hohe Produktionsüberkapazitäten und sinkende Preise zu starker Marktkonsolidierung. Im Zuge der Konsolidierung werden sich fünf Spitzenreiter den Großteil des Batteriemarktes im Jahr 2015 teilen:

- AESC (20%)
- LG Chem (15%)
- Panasonic/Sanyo (13%)
- A123 (11%)
- SB LiMotive (9%)

Aufgrund spektakulärer Ereignisse wurde die mögliche Problematik von Lithium-Ionen-Batterien in der Öffentlichkeit bekannt.

Das Versagen von hauptsächlich Lithium-Ionen-Batterien aber auch von Lithium-Metall-Batterien z.B. in Flugzeugen, Fahrzeugen, Notebooks, Smartphones und anderen elektrischen Geräten führte in den letzten Jahren zu großem Rückrufaktionen.

Auskunft über Produktrückrufe kann man z.B. dem Rapid Exchange of Information System [RAPEX /2015/] oder der Liste der Produktrückrufe und Produktwarnungen [Baua /2015/] entnehmen.

Aktuell kam es am 15.07.15 gegen 19 Uhr in Unteröwisheim im Landkreis Karlsruhe zu einem Kellerbrand. Der Hausbesitzer, welcher sich im Obergeschoss aufhielt, wurde durch einen lauten Knall und krachende Geräusche aufgeschreckt. Bei der anschließenden Kontrolle stellte er einen Brand mit starker Rauchentwicklung im Hobbyraum des Kellergeschosses an einem Elektrofahrrad fest. Eigene Löschversuche des Besitzers waren nicht mehr möglich, so dass er sich mit seiner Frau ins Freie rettete und über Notruf die Feuerwehr alarmierte.

Im Jahr 2013 kam es zum dritten Brand des Elektroautos Tesla Model S. [Tesla /2013/]

Am 3. September 2010 stürzte der UPS-Airlines-Flug 6, eine Boeing 747-400 auf dem Weg vom Dubai International Airport zum Flughafen Köln-Bonn in der Nähe des Flughafens Dubai ab, wobei die zwei Besatzungsmitglieder ums Leben kamen. [GCAA /2010/]. Als primäre Absturzursache wurde ein Feuer in dem Bereich des Laderaums festgestellt, in dem sich Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien befanden. (Siehe Fotoaufnahmen S. 91 – 95 im Unfallbericht [GCAA /2010/]).

Nach dem Flug einer Boeing 787 (Dreamliner) am 7. Januar 2013 von Narita/ Japan nach Boston / USA entstand im Zielflughafen ein Brand aufgrund einer thermisch durchgehenden Lithium-Ionen-Batterie (Thermal Runaway). Verwendung fand hier der sicherheitstechnisch kritische Batterietyp mit Lithiumcobaltdioxid ($LiCoO_2$) als Kathode. [Boeing 787 /2013-1/].

Am 12. Juli 2013 kam auf dem London-Heathrow Airport ebenfalls in einer Boeing B787 zum Brand einer nichtwiederaufladbaren Lithium-Metall-Batterie in einem ELT (emergency locator transmitter)[1] in der Gepäckablage. Dieser Brand konnte von den Einsatzkräften mit einem Halon-Handlöscher nicht gelöscht werden. Erst nach Entfernung einiger Deckenplatten war es möglich, den Brand mit Sprühwasser erfolgreich zu bekämpfen. [Boeing 787 /2013-2/].

Gemäß den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter [UN – Model Regulations /2013/] (=> Orange Book) werden seit dem 1.1.2009 alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien und Lithium-Metall-Batterien als Gefahrgut der Klasse 9 (Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände) eingestuft.

[1] ELT dient Such- und Rettungsdiensten zur Ortung rettungsbedürftiger Flugzeuge.

Für Feuerwehreinsatz- und Rettungskräfte ist hierbei nicht nur

- das Versagen fest eingebauter Batterien in Geräten oder Verkehrsmitteln von Interesse

sondern auch die Gefahr von Bränden im Zusammenhang

- mit größeren Ansammlungen derartiger Batterien beim Transport (Straße, Schiene, Flugzeug, Schiff)
- bei lagermäßig in Gebäuden in großen Stückzahlen in geladenem / ungeladenem Zustand vorgehaltenen Batterien z.B. Batteriehersteller, Ersatzteillager, Fahrzeug- und Gerätehersteller, Werkstätten für PKW und Elektrofahrräder etc.
- mit Bränden durch versagende Batterien sowie bei Brandeinwirkung auf Batterien in Wohngebäuden, Hotels etc.
- mit Gefährdungen und Versagen von Batterien aufgrund von z.B. Überschwemmung von Kellerräumen insbesondere z.B. bei Photovoltaik-Speichern und Elektrofahrrädern

Es liegen bislang nur relativ wenige öffentlich zugängliche und verwertbare Erkenntnisse z.B. zum Brandverhalten, zur Branddetektion, zu vorbeugenden und anlagentechnischen Brandschutzmaßnahmen sowie zur Brandbekämpfung und Durchführung von Rettungsmaßnahmen von Personen durch Feuerwehr und Rettungsdienste bei lithiumhaltigen Batterien vor.

Von großer Bedeutung sind auch die personenschutz- und umweltrelevanten Erfordernisse an die persönliche Schutzausrüstung der Einsatzkräfte sowie die Löschmittelrückhaltung bei der Brandbekämpfung.

Ein weiteres Thema ist z.B. auch der Abtransport von Fahrzeugen mit fest eingebauten und evtl. nicht erkennbar beschädigten Lithium-Ionen-Batterien bei einem Unfall sowie die Entsorgung von beschädigten Batterien.

Eine mögliche Brandgefahr ergibt sich beim Sammeln, bei der Lagerung und beim Recycling von gebrauchten oder beschädigten Batterien, teilweise noch im geladenen Zustand und mit nicht isolierten Anschlusspolen. [Amon, F. et al./2012/]

2. Aufbau, Eigenschaften und sicherheitstechnische Betrachtung von lithiumhaltigen Batterien

Nach [Jossen, A., Weydanz, W./2006/] bezeichnete der Begriff Batterie ursprünglich die Zusammenschaltung mehrerer Zellen. Jedoch hat sich inzwischen ein Bedeutungswandel des Begriffs vollzogen, so dass mit Batterie auch eine einzelne Zelle gemeint sein kann.

Eine lithiumhaltige Zelle ist hierbei ein galvanisches Element, welches aus folgenden Hauptkomponenten besteht:

- Elektrodenpaar: negative Elektrode (Anode), positive Elektrode (Kathode)
- Elektrolyt:
    - Stoff, der die beweglichen Ionen enthält. Das Leitsalz im Elektrolyt übernimmt den Ladungstransport.
- Separator:
    - Der Separator hat die Aufgabe einer Barriere, die die beiden Elektroden Anode und Kathode elektrisch voneinander isoliert, um interne Kurzschlüsse zu vermeiden. Gleichzeitig muss der Separator jedoch für Ionen durchlässig sein, damit die elektrochemischen Reaktionen in der Zelle ablaufen können.
    - Die Poren müssen klein genug sein, um einen elektrischen Kontakt durch lose Elektrodenpartikel sowie das Dendritenwachstum (baum- oder strauchartige Kristallstrukturen) in einer Lithium-Ionen-Zelle erfolgreich zu unterbinden. Die durchschnittlichen Porengröße liegt im Submikronbereich.
    - Die Porengrößenverteilung in Batterieseparatoren muss möglichst homogen sein, um eine einheitliche Stromdichte und somit eine einheitliche Alterung der Zelle zu gewährleisten.
- Gehäuse bzw. Umhüllungsfolie

2.1. Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien)

2.1.1. Bauformen von Lithium-Metall-Batterien

Lithium-Metall-Batterien werden u. a. in den handelsüblichen Größen normaler Batterien allerdings mit der höheren Spannung 3,6 V und höheren Batteriekapazitäten angeboten (Auswahl siehe Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Auswahl handelsüblicher Ausführungen von Lithium-Metall-Batterien.

Mono (D)	3.6 V 13.000 mAh, 19.000 mAh,
Baby (C)	3,6 V, 7.700 mAh, 9.000 mAh
Mignon (AA)	3,6 V, 2.200 mAh, 2.600 mAh
Micro (AAA)	1,5 V, 1.250 mAh
Block	9 V, 1.200 mAh
Knopfzellen CR2032	3 V, 240 mAh
Fotobatterie CR-123 A	3 V, 1500 mAh

2.1.2. Stoffliche Zusammensetzung von Lithium-Primär-Zellen und toxikologische Eigenschaften der Bestandteile

Tabelle 2-2 zeigt beispielhaft eine Auswahl von Stoffen und Bestandteilen, die bei handelsüblichen Lithium-Metall-Zellen- bzw. -Batterien zum Einsatz kommen können. [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Weydanz, W./2006/], [Gestis /2015/]

Tabelle 2-2: Auswahl und Eigenschaften von Stoffen und Bestandteilen, die bei handelsüblichen Lithium-Metall-Batterien zum Einsatz kommen können. [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Weydanz, W./2006/], [Gestis /2015/]

Negative Elektrode (Anode) (Auswahl)	
Stoff	**Eigenschaften**
Lithium (Metall)	siehe auch Tabelle 2-3 • leichtentzündlich • Reaktion mit Wasser zu Lithiumhydroxid und Wasserstoff, exotherme Reaktion mit Stickstoff zu Lithiumnitrid • **Toxizität und Wassergefährdung[2]:** o wassergefährdend (WGK 2) o verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
Separator (Auswahl)	
Polyethylen	• mikroporöse Folien oder Vliesstoffe
Elektrolyt (organisch, völlig wasserfrei) (Auswahl)	
Lithiumperchlorat ($LiClO_4$) *(Leitsalz)*	• fest • starkes Oxidationsmittel, brandfördernd (Sauerstoff-abgebende Verbindung, wegen möglicher Zersetzung bei hohen Spannungen nur noch Verwendung in nichtwiederaufladbaren Zellen • problematisch bei üblichen Löschmethoden (Schaum, Kohlenstoffdioxid, Wassernebel, Sand) die darauf ab-

[2] Wassergefährdung siehe auch Abschnitt 5.4

	zielen, den Luftsauerstoff auszuschließen (=> wirkungslos) • **Toxizität und Wassergefährdung:** o gesundheitsschädlich
Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) *(Leitsalz)*	• fester Stoff • **Toxizität und Wassergefährdung:** o ätzend
Organische Lösungsmittel und sonstige Bestandteile, z.B.	
Ethylenglycoldimethylether (1,2-Dimethoxyethan, DME, $C_4H_{10}O_2$)	• flüssig, Dichte: 0,87 g/cm³ (20 °C) • leichtentzündlich: Flammpunkt: -2 °C, Zündtemperatur: 200 °C, untere Explosionsgrenze: 1,6 Vol.-%, obere Explosionsgrenze: 10,4 Vol.-% • **Toxizität und Wassergefährdung:** o giftig o schwach wassergefährdend (WGK 1)
Ethylencarbonat (EC, $C_3H_4O_3$)	• fest, leicht löslich in Wasser • brennbar, Flammpunkt: 143 °C, Zündtemp.: 447 - 450°C • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Verursacht schwere Augenreizung o schwach wassergefährdend (WGK 1)
Propylencarbonat (PC, $C_4H_6O_3$)	• flüssig, Dichte: 1,21 g/cm³ (20 °C) • leicht löslich in Wasser, wenig flüchtig • Flammpunkt: 135°C, Zündtemperatur: 430 °C • untere Explosionsgrenze: 1,9 Vol.-%, obere Explosionsgrenze: keine Angabe • relative Dichte des Dampf-Luft-Gemisches: Dichteverhältnis zu trockener Luft (20 °C, 1,013 bar): 1,0 relative Gasdichte: Dichteverhältnis zu trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck: 3,52 • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Verursacht schwere Augenreizung, o schwach wassergefährdend (WGK 1)
Lithium Trifluoromethansulfonat (CF_3SO_3Li)	• fest • **Toxizität und Wassergefährdung:** o ätzend
Thionylchlorid ($SOCl_2$)	• flüssig, Dichte: 1,64 g/cm³ (20°C) • relative Gasdichte im Verhältnis zu trockener Luft : 4,11

	• relative Dichte des Dampf-Luft-Gemisches (20°C, Normaldruck): 1,40 • nicht brennbar • Oxidationsmittel • zersetzt sich in Wasser mit heftiger Reaktion • zerfällt beim Erhitzen und bei Belichtung • **Toxizität und Wassergefährdung:** o giftig o Dämpfe wirken schon bei großer Verdünnung erstickend
Positive Elektrode (Kathode)	
unterschiedliche Oxidationsmittel und Stoffe, z.B.	
Mangandioxid (MnO_2)	• fest • brandfördernd, oxidierender Stoff, • unlöslich in Wasser • **Toxizität und Wassergefährdung:** o gesundheitsschädlich o lokale Reizwirkung im Atemtrakt
Graphit	• fest • brennbar • **Toxizität und Wassergefährdung:** o In fester Form unbedenklich o Als Feinstaub und Nano-Partikel bedenklich o keine Wassergefährdung

In der Zusammenstellung in Tabelle 2-3 wird detaillierter auf das in metallischer Form in Primärbatterien vorliegende Lithium bzgl. dessen Stoffeigenschaften und der möglichen chemischen Reaktionen eingegangen. [Gestis /2015/], [Keune, H., Augustin, M., 1972)

Tabelle 2-3: Stoffeigenschaften, chemische Reaktionen und toxikologische Eigenschaften von Lithium. [Gestis /2015/], [Keune, H., Augustin, M., /1972/)

Stoffeigenschaften

- weiches, dehnbares, brennbares Metall
- Farbe: weiß bis silbrig glänzend
- Schmelzpunkt: 180,54 °C
- Siedepunkt: 1.347 °C

Gefährliche chemische Reaktionen

- als festes Metall Entzündung an der Luft bei Erhitzung über den Schmelzpunkt
- in Pulver- oder Staubform bereits bei Raumtemperatur selbstentzündlich
- bildet bei Kontakt mit Wasser entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können
- wässrige Lösung reagiert stark alkalisch
- Explosionsgefahr z.B. bei Kontakt mit Wasser, Chlor, Sauerstoff, niederen Alkoholen, Halogenkohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid/ Wasser; Schwefel (Schmelze); Schwefeldioxid; Schwefelsäure (konzentriert)
- kann in gefährlicher Weise z.B. reagieren mit Fluor, Säuren, höheren Alkoholen, Kohlendioxid, Luft (180°C); Stickstoff, Wasserstoff

Toxizität und Wassergefährdung

- wassergefährdend (WGK 2)
- verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden

Auswahl chemischer Reaktionen von Lithium

- Lithium verbrennt zu Lithiumoxid $4\ Li + O_2 \rightarrow 2\ Li_20\ \ \Delta H = -598{,}5\ kJ\ mol^{-1}$
- Umsetzung mit Wasser zu Lithiumhydroxid (ätzend, giftig) und Wasserstoff (Knallgasbildung)
- hochentzündlich, Reaktion bereits bei Zimmertemperatur: $2\ Li + 2\ H_20 \rightarrow 2\ LiOH + H_2 \uparrow$
- Umsetzung mit Stickstoff zu Lithiumnitrid (leicht entzündlich, ätzend, exotherme Reaktion, langsam bereits bei Zimmertemperatur) : $6\ Li + N_2 \rightarrow 2\ Li_3N\ \ \Delta H = -197{,}4\ kJ\ mol^{-1}$
- Carbidbildung durch Umsetzung mit Kohlenstoff oder Acetylen (C_2H_2): $2\ Li + 2\ C \rightarrow Li_2C_2\ \ \Delta H = -59{,}56\ kJ\ mol\text{-}1$
- Reaktion mit Silizium: $6\ Li + 2\ Si \rightarrow Li6Si_2$
- geschmolzenes Lithijm greift Silicate an (also auch Glas- und Keramik)
- Reaktion mit allen Halogenen: $2\ Li + X_2 \rightarrow 2\ LiX$ z.B. Lithiumfluorid LiF (giftig)

2.2. Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Ionen-Sekundärbatterien, Akkus)

2.2.1. Bauformen von Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien

Nach [Deutsche ACCUmotive /2014/] gibt es bei Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Sekundärbatterien, Akkus) folgende Bauformen von Zellen:

- Rundzelle (Zylindrische Zelle, Hardcase):
  Die einzelnen Schichten der Zellen werden dabei aufeinander geschichtet und anschließend um einen Dorn gewickelt. Der zylindrische Zellwickel wird in ein festes Aluminiumgehäuse gepackt, das gleichzeitig auch den Stromableiter für die positive Elektrode darstellt. Die negative Elektrode wird über den vom Gehäuse isolierten Deckel der Zelle gebildet.

Abbildung 1: Zylindrische Zelle (Hardcase)

- Prismatische Hardcase Zelle:
  Hierbei handelt es sich meist, wie auch bei den Rundzellen, um gewickelte Zellen. Im Gegensatz zu den Rundzellen werden die Zellwickel hierbei aber nicht um einen Dorn, sondern flach gewickelt. Der dabei entstandene Flachwickel wird anschließend in ein prismatisches Gehäuse gepackt. Die Elektroden werden typischerweise vom Gehäuse isoliert über den Deckel des Gehäuses kontaktiert.

Abbildung 2: Prismatische Zelle (Hardcase)

- Pouchzelle:

  Diese wird wegen ihrer äußerlichen Ähnlichkeit mit eingeschweißtem Kaffeepulver auch „Coffee-Bag-Zelle“ genannt. Diese Zellform besitzt im Gegensatz zu den beiden anderen Zelltypen kein festes Gehäuse, sondern nur eine mit Aluminium beschichtete Kunststofffolie als Umhüllung. Um trotzdem eine gewisse Stabilität und gleichmäßige Form zu gewährleisten, muss diese durch den Aufbau des Zellstapels gewährleistet werden. Dies kann durch die Verwendung von geschichteten Zellstapeln anstelle der sonst verwendeten Wickelungen erreicht werden.

Abbildung 3: Pouch-Zelle (Coffee-Bag-Zelle, Softpack)

Die Spannung einer einzelnen Zelle beträgt je nach Kathodenmaterial zwischen 3,4 V und 4 V. [Jossen, A., Weydanz, W./2006/]

Die einzelnen Zellen werden elektrisch in Zellmodulen zusammengefasst.

Mehrere Zellmodule werden dann in Gehäusen unterschiedlicher Formen zu größeren Batterien z.B. für Elektrowerkzeuge, Elektrofahrzeuge zusammengeschaltet.

Wie Lithium-Ionen-Batterien in einem Fahrzeug integriert werden können, kann man z.B. den Videos auf Youtube zur BMW i3 Produktion [BMW I3 /2013/] entnehmen.

Tabelle 2-4 enthält Angaben zur technischen Stromrichtung und dem Laden und Entladen von Lithium-Ionen-Batterien.

Tabelle 2-4: Technische Stromrichtung und Richtung der Elektronenbewegung [Springer, G. /1989/], Laden und Entladen von Lithium-Ionen-Batterien [Jossen, A., Weydanz, W. /2006/]

Festlegung (historisch bedingt): Technische Stromrichtung Die Richtung des Stromes in dem Teil des Stromkreises, der außerhalb der Stromquelle liegt (äußerer Stromkreis, Verbraucher) geht vom Pluspol (Kathode) zum Minuspol (Anode). **Richtung der Elektronenbewegung:** Im Verbraucher bewegen sich die freien Elektronen vom Minuspol zum Pluspol.
Anode und Kathode entsprechen bei Batterien und Akkumulatoren – unabhängig von der Richtung des tatsächlich fließenden Stroms – immer dem Fall der Entladung. Die Anode ist also die negative Elektrode, die Kathode die positive Elektrode **Laden von Lithium-Ionen-Batterien:** Lithium-Ionen wandern von der Kathode (positive Elektrode) durch den Ionenleiter (Elektrolyt) und die Trennmembran (Separator) zur Anode (negative Elektrode). **Entladen von Lithium-Ionen-Batterien:** Lithium-Ionen wandern von der Anode zurück zur Kathode.

2.2.2. Energieinhalt von Lithium-Ionen-Batterien in unterschiedlichen Anwendungen

Tabelle 2-5 zeigt die Spannung und die elektrische Energie für eine Auswahl von Lithium-Ionen-Batterien in unterschiedlichen Anwendungen.

Tabelle 2-5: Spannung und Energieinhalt von Lithium-Ionen-Batterien in unterschiedlichen Anwendungen (Auswahl)

Camcorder:	7,4V DC; 2,55 Ah	0,02 kWh (20 Wh)
Elektrowerkzeuge	36 V DC; 5 Ah	0,18 kWh (180 Wh)
E-Bikes	36 V DC; 17 Ah	0,6 kWh (600 Wh)
Hybridelektrokraftfahrzeuge	max.180 V DC;	0,6 bis 2 kWh
Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge („Steckdosenhybrid“)	max. 400 V DC;	ca. 5 bis 15 kWh
Elektrofahrzeuge:		
Smart Fortwo Electric Drive (Daimler AG, Stuttgart)	17,6 kWh	
BMW i3 (BMW AG München)	360 V DC	21,6 kWh
Tesla (Tesla Motors GmbH, München)	375 V DC;	60 – 85 kWh
Cobus 2500e (COBUS INDUSTRIES GmbH, Wiesbaden)	400 V DC;	150 kWh
E-Force One LKW (Fehraltorf, Schweiz	400 V DC,	240 KWh
MX30 Electric Truck (BalQON Corporation, Harbor City):	540V DC,	380 kWh
Stationäre Speicher für private Photovoltaikanlagen	max. ca. 500 V;	1 bis 10 kWh

Kommerzielle stationäre Batteriespeicher	
WEMAG AG (Schwerin): Batteriespeicher zur Stromnetzstabilisierung	5 MWh

Abbildung 4: Batteriespeicher zur Stromnetzstabilisierung [WEMAG AG, Schwerin]

BYD (Zhangbei, China, Provinz Hebei): Solar- und Windenergiespeicheranlage	36 MWh

Um ein Gefühl dafür zu bekommen, welche Energien in Lithium-Ionen-Batterien gespeichert sein können, sei auch auf die Aussage von [Korthauer, R. et al. /2013/] bzgl. der Stromstärke bei einem „harten Kurzschluss“ im HV-System bei heutigen Lithium-Ionen-Batterien hingewiesen. Hierbei können sich innerhalb einer Zeitspanne im Bereich weniger Millisekunden

Ströme von 6.000 A

und mehr aufbauen.

Nach Angabe von [Anonym /2015/] können bei großen Lithium-Ionen-Batterien und entsprechend kleinem Innenwiderstand Ströme von 15.000 – 18.000 A beim harten Kurzschluss auftreten.

Bei großformatigen Zellen liegen hierbei Innenwiderstände von 1 Milliohm [mΩ] und weniger vor. Einige am Markt erhältliche Zelltypen verfügen über interne Sicherheitsmechanismen, die in solchen Fällen den Strompfad innerhalb einer Zelle irreversibel trennen. Andere Zelltypen weisen solche Sicherheitsmechanismen evtl. nicht auf. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Im Falle eines harten Kurzschlusses ist allerdings davon auszugehen, dass die HV-Hauptsicherung den Kurzschluss trennt, lange bevor die Überwachungselektronik die Hauptkontaktoren (Schütz) öffnet. Die Hauptkontaktoren schalten dann nur noch lastfrei. Diese müssen jedoch den Kurzschlussstrom bis zum Durchschmelzen der HV-Sicherung führen, ohne Schaden zu nehmen. Insbesondere ein spontanes Verschweißen der geschlossenen Kontakte durch die extreme Strombelastung gilt es zu vermeiden. [Korthauer, R. et al. /2013/]

2.2.3. Stoffliche Zusammensetzung von Lithium-Ionen-Zellen und toxikologische Eigenschaften der Bestandteile

Die Zusammenstellung in Tabelle 2-6 zeigt eine Auswahl von Stoffen, die bei handelsüblichen Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz kommen können. [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Weydanz, W./2006/], [BSW et al. /2014/], [Gestis /2015/], [Enderlein, H. et al. /2012/]

Tabelle 2-6: Auswahl und Eigenschaften von Stoffen und Bestandteilen, die bei handelsüblichen Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz kommen können. [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Weydanz, W./2006/], [BSW et al. /2014/], [Gestis, 2015], [Enderlein, H. et al. /2012/]

Negative Elektrode (Anode) (Auswahl)	
Stoff	Eigenschaften
Lithium (Metall) (Lithium-Metallzellen, LMP-Zellen)	• höchste Energiedichte • Anwendung nur bei kleinen Zellen, insbesondere Knopfzellen mit niedrigen Anforderungen an Zyklenstabilität und Schnellladefähigkeit • Problematisch: Bildung von Lithium-Dentriden • **Toxizität und Wassergefährdung:** o wassergefährdend (WGK 2) o verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
Lithium-Interkalationsverbindung ($Li_{1,0}C_6$)	• Lithium-Ionen werden reversibel in eine feste Wirtsmatrix (Graphit, früher: amorpher Kohlenstoff) eingelagert o theoretisch kann ein Lithiumatom pro C6 Formeleinheit des Kohlenstoffs eingelagert werden o Graphit, dehnt sich bei diesem Vorgang um 10 % seines Volumens aus. Während der „Auslagerung“ der Lithium-Ionen erlangt das Graphit sein ursprüngliches Volumen zurück • Graphit ist sicherer als metallisches Lithium, allerdings besteht die Gefahr, dass sich besonders bei hohen Strömen ebenfalls dendritische Lithiumpartikel bilden,

	die zum internen Kurzschluss und thermischen Zersetzung der Zelle führen können. • gute Zyklenstabilität • **Toxizität und Wassergefährdung:** o in fester Form unbedenklich o als Feinstaub und Nano-Partikel bedenklich
Lithium-Titanat ($Li_4Ti_5O_{12}$)	• extrem hohe Zyklenzahlen • keine Volumenänderung zwischen der lithiierten und unlithiierten Ausführung • höhere Sicherheit gegenüber Überladung, Tiefentladung, mechanische Beschädigung oder Kurzschluss, • geringere Energiedichte • **Toxizität und Wassergefährdung:** o leicht reizend für die Atemwege o Nanokristalle können aufgrund ihrer geringen Größe toxisch wirken
Kupfer (Stromableiter)	• Stromableiter (Kollektoren) = dünne Metallfolien, Dicke: 8 – 18 µm. • Da die Aktivmaterialien selbst nicht leitend sind, muss der Strom über metallische Stromableiter aus der Zelle abgeführt werden. o Die Werkstoffe für die positive und negative Elektrode liegen als Pulver vor, die schichtförmig mittels Bindemittel (z.B. Polyvinylidendifluorid), Leitzusatz (Ruß oder Graphit), und Lösungsmittel auf den Stromableiter aufgetragen werden. • Kupfer reagiert nicht mit Lithium oder den Elektrolytbestandteilen. • Bei einer Überentladung kann es zu einer Oxidation des Kupfers kommen. • Beim Wiederaufladen kann sich elementares Kupfer an der Graphitoberfläche abscheiden. Die Einlagerung von Lithium-Ionen wird dadurch verschlechtert und es kommt zu Abscheidung von Lithium (Interkalation wird zunehmend verhindert) und es kann zum Versagen der Batterie kommen.

Separator (Auswahl)	
Polyethylen (PE) $(—CH_2—CH_2—)_n$ Polypropylen (PP) $(C_3H_6)_n$	• Polyethylen (PE): Formbeständigkeit: ca. 70°C, Schmelztemperatur: ca. 130 -135 °C • Polypropylen (PP): Formbeständigkeit: 85 bis 90°C., Schmelztemperatur 160 bis 165°C • hochporös • Dicke: üblich 20 – 25 µm (minimal gegenwärtig: 15 µm), • Shutdown Separator o Separator aus Polyolefin dient als Sicherheit-selement: – Wenn die Poren kontrolliert verschmelzen und sich hierdurch verschließen führt das zum Abschalten der Zelle. Es kann keine weitere elektrochemische Reaktion in der Zelle stattfinden. Somit wird der Stromfluss durch die Zelle unterbrochen oder zumindest minimiert. – Die Stabilität des Separators muss weiterhin gewährleistet sein. – Bei höheren Temperaturen schrumpft oder schmilzt der Separator vollständig und es kann zum internen Kurzschluss mit entsprechender Energiefreisetzung und Brand kommen. – Neuentwicklung: dreilagige Separatoren: Mittellage aus PE, 2 Außenlagen aus PP: PE schmilzt und vollzieht Shutdown, die beiden äußeren Lagen aus PP sind bis zu höheren Temperaturen mechanisch stabil.
Viesstoff Komposite-Separatoren:	• keramische Beschichtungen eines Viesstoffes (z.B. Polyesterfasern) führen zu einer Erhöhung der Formstabilität, Penetrationsbeständigkeit und der Brandsicherheit bei höheren Temperaturen • z.B. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, oder Zirkoniumdioxid als Beschichtungsmaterial • z.B. SEPARION® (Evonik Industries AG, Essen) Polymerflies mit gesinterter Keramikbeschichtung, Temperaturbeständigkeit bis 700°C

Elektrolyt (organisch, völlig wasserfrei)	
Mischung von wasserfreien Lösungsmitteln (Auswahl)	
Ethylencarbonat (EC, $C_3H_4O_3$)	• fest • leicht löslich in Wasser • brennbar, Flammpunkt: 143 °C, Zündtemp.: 447 - 450°C • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Verursacht schwere Augenreizung o schwach wassergefährdend (WGK 1)
Propylencarbonat (PC, $C_4H_6O_3$)	• flüssig, Dichte: 1,21 g/cm³ (20 °C) • leicht löslich in Wasser • wenig flüchtig • Flammpunkt: 135°C, Zündtemperatur: 430 °C, • untere Explosionsgrenze: 1,9 Vol.-%, obere Explosionsgrenze: keine Angabe • relative Dichte des Dampf-Luft-Gemisches: Dichteverhältnis zu trockener Luft (20 °C, 1,013 bar): 1,0, relative Gasdichte: Dichteverhältnis zu trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck: 3,52 • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Verursacht schwere Augenreizung o schwach wassergefährdend (WGK 1)
mit niedrigviskosen Alkylcarbonaten / Estern (Auswahl)	
Dimethylcarbonat (DMC, $C_3H_6O_3$)	• flüssig, Dichte: 1,06 g/cm³ (20 °C) • leichtentzündlich, leicht flüchtig • leicht löslich in Wasser • Flammpunkt: 16,7 °C, Zündtemp.: 455°C • untere Expl.grenze: 4,22 Vol.-%, obere Expl.grenze: 12,87 Vol.-% • relative Dichte des Dampf-Luft-Gemisches: Dichteverhältnis zu trockener Luft (20 °C, 1,013 bar): 1,11 relative Gasdichte: Dichteverhältnis zu trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck: 3,11 • **Toxizität und Wassergefährdung:** o reizende Wirkungen, Übelkeit, Rausch, Bewusstlosigkeit, Atemstillstand o schwach wassergefährdend (WGK 1)

Diethylcarbonat (DEC, $C_5H_{10}O_3$)	• flüssig. Dichte: 0,97 g/cm³ • praktisch unlöslich in Wasser • leichtentzündlich, flüchtig, Flammpunkt: 25°C, Zündtemperatur: 445 °C • untere Expl.grenze: 1,4 Vol.-%, obere Expl.grenze: 11,7 Vol.-% • relative Dichte des Dampf-Luft-Gemisches: Dichteverhältnis zu trockener Luft (20 °C, 1,013 bar): 1,03, relative Gasdichte: Dichteverhältnis zu trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck: 4,07 • **Toxizität und Wassergefährdung:** o geringe Toxizität o schwach wassergefährdend (WGK 1)
Ethylmethylcarbonat (EMC, $C_4H_8O_3$):	• flüssig, Dichte: 1,01 g/cm³ (20 °C) • löslich in Wasser • leichtentzündlich, flüchtig, Flammpunkt: 20,5 °C, Zündtemperatur: 443 °C • relative Gasdichte: Dichteverhältnis zu trockener Luft bei gleicher Temperatur und gleichem Druck: 3,59, • **Toxizität und Wassergefährdung:** o reizend o schwach wassergefährdend (WGK 1)
sowie Lithiumsalzen als Elektrolyten: Lösung eines Leitsalzes (Auswahl)	
Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$)	• überwiegende Verwendung • **Toxizität und Wassergefährdung:** o verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden o stark wassergefährdend (WGK 3)
Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB)	• fluorfrei • etwas geringere Leitfähigkeit als $LiPF_6$ • **Toxizität und Wassergefährdung:** o keine Angabe
Vinylencarbonat (VC)	• SEI (Solid Electrolyte Interface) filmbildendes Additiv • flüssig, Dichte: 1,355 g·cm^{-3} (25 °C) • **Toxizität und Wassergefährdung:** o ätzend, giftig, umweltgefährlich o wassergefährdend (WGK 2)

Positive Elektrode (Kathode) *(Auswahl)*	
Lithiumcobaltdioxid ($LiCoO_2$)	• fest • bei hohen Temperaturen und Überlastung starke exotherme Reaktion unter Sauerstoffabgabe aufgrund der Zersetzung • Reaktion des Sauerstoffs mit den Elektrolyten • **Toxizität und Wassergefährdung:** o reizend, gesundheitsgefährdend o Cobaltsalze können zu Kardiomyopathie (Herzmuskelerkrankung) führen o möglicherweise krebserregend o Wassergefährdung: keine Angabe
Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid $Li(Ni_xCo_yMn_zO_2)$	• Material, das in der Kristallstruktur alle drei Elemente Cobalt, Nickel und Mangan in einem bestimmten Mengenverhältnis enthält • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Toxizität: keine Angabe zur Gesamtverbindung, allerdings Co, Ni in der Verbindung o Wassergefährdung: keine Angabe
Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid ($LiNiCoAlO_2$)	• Überladung fördert thermisches Durchgehen (Thermal Runaway) • **Toxizität und Wassergefährdung:** o giftig, Ni, Co in der Verbindung o Wassergefährdung: keine Angabe
Lithiumnickeloxid ($LiNiO_2$)	• fest • ebenfalls Stabilität- und Sicherheitsprobleme durch Sauerstofffreisetzung • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Toxizität: keine Angabe zur Gesamtverbindung, allerdings Ni in der Verbindung o Wassergefährdung: keine Angabe

Manganspinell ($LiMn_2O_4$)	• lithiiertes Manganoxid in der Kristallstruktur des Spinells • keine Zersetzungsreaktionen bei höheren Spannungen und hohen Temperaturen • bei häufigerer tieferer Entladung sowie Lagerung im teilentladenen Zustand beschleunigte Alterung, d.h. erhöhtem Kapazitätsverlust • Instabilität gegenüber Säuren: geringste Spuren von Wasser reagieren mit dem Leitsalz $LiPF_6$ zu Fluorwasserstoff, dieser reagiert wiederum mit dem Manganspinell • **Toxizität und Wassergefährdung:** o Toxizität: keine Angabe o Wassergefährdung: keine Angabe
Lithiumeisenphosphat (LFP, $LiFePO_4$)	• fest • thermodynamisch sehr stabil • beim Erhitzen keine Sauerstoffabgabe im Gegensatz zu Lithiumcobaltdioxid, dadurch sehr gutes Sicherheits- und Alterungsverhalten • Nachteil: schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit • **Toxizität und Wassergefährdung:** o ungiftig
Aluminium (Stromableiter)	• Da die Aktivmaterialien selbst nicht leitend sind, muss der Strom über metallische Stromableiter aus der Zelle abgeführt werden • Dicke: 20 – 25 µm • hohe thermische Stabilität, reagiert im normalen Potentialbereich nicht mit Lithium, reagiert bei niedrigem Potential sehr gut mit Lithium

Lithium-Polymer-Gel-Zellen enthalten keinen flüssigen Elektrolyten, sondern in einer Matrix aus Polymeren wie z.B. Polyvinylidendifluorid, Polymetylmetaacrylat oder Polyacrylnitril aufgesaugten und damit auslaufsicher fixierten Elektrolyten. Im grundlegenden Aufbau unterscheiden sich Lithium-Ionen Zellen und Lithium-Polymer (Gel) Zellen nur minimal. [Jossen, A., Weydanz, W./2006/]

Lithium (Fest-) Polymer-Zellen enthalten keine flüssigen Lösungsmittel sondern nur ein Polymer mit darin gelöstem Lithiumsalz. Da der Ionentransport deutlich langsamer als in einem flüssigen Elektrolyten ist, können diese Zellen nicht bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Sie sind erst oberhalb von 60 – 70°C funktionsfähig. [Jossen, A., Weydanz, W./2006/]

2.3. Sicherheitstechnische Betrachtungen von Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien

2.3.1. Versagen von Zellen und Batterien - Chemische Reaktionen, Schadstofffreisetzung, toxikologische Betrachtungen, Thermal Runaway

Tabelle 2-7 zeigt die Stadien des thermischen Versagens einer Lithium-Ionen-Batterie bis zum thermischen Durchgehen (Thermal Runaway). [Mikolajczak, C. et al. /2011/], [Jossen, A., Weydanz, W. /2006/], [Kaiser, J. et al. /2015/]

Tabelle 2-7: Stadien des Versagens einer Lithium-Ionen-Batterie bis zum thermischen Durchgehen (Thermal Runaway).

Temperatur	Ereignis und Bemerkungen
60°C	Die meisten Lithium-Ionen-Zellen sind nicht für Betriebs- und Lagertemperaturen über 60°C ausgelegt. (siehe auch Angaben zum optimalen Temperaturbereich in Abschnitt 2.3.2)
70°C – 90°C	Selbsterhitzung der Graphit-Anode und des Elektrolyt. • Die meisten handelsüblichen Lithium-Ionen-Zellen zeigen Selbsterhitzung bei Temperaturen von ca. 80°C bei 100% SOC[3] (130°C bei 0° SOC). • Tiefsiedende Bestandteile im Elektrolyt beginnen oberhalb von 80°C bis 100°C zu verdampfen und führen zum Druckaufbau, der die Zelle bersten lassen kann. [Kaiser, J. et al. /2015/] • [Mikolajczak, C. et al. /2011/] berichten über Untersuchungen die zeigen, dass handelsübliche Lithium-Ionen-Zellen Selbsterhitzungsverhalten zeigen, wenn diese auf eine Temperatur von ca. 80°C gebracht werden. Wenn die Zellen dann in einer adiabatischen Umgebung aufbewahrt werden (z.B. wenn sie gut isoliert sind), können diese sich bis zum Thermal Runaway reagieren. Bei zylindrischen Zellen vom Typ 18650 dauerte dieses bei 100% SOC ca. 2 Tage. • Zusammenbruch der SEI-Grenzschicht (siehe auch 2.3.2)
130°C – 150°C	Separator aus PE, PP oder PE/PP verschließt die Poren (Shutdown)

[3] SOC: (State of Charge): Ladezustand

> 150°C	Separator schmilzt, zusätzliche Erwärmung aufgrund von Kurzschluss • Thermal Runaway erfolgt innerhalb von Minuten
130°C – 250°C	Kathodenmaterial reagiert exotherm mit dem Elektrolyt • Zersetzung • Freisetzung von geringen Mengen an Sauerstoff • Druckanstieg in der Zelle durch Verdampfung und Zersetzung des Elektrolyts sowie Zersetzung von diversen Kathodenmaterialien • Aufblähen von Pouchzellen und prismatischen Zellen und evtl. Öffnung • Prismatische Zellen verfügen ggf. über Druckentlastungseinrichtung • Zylindr. Zellen zeigen nur geringes Aufblähen, allerdings erfolgen bei äußerer genügend großer Erwärmung eine Erweichung des Gehäusematerials und eine Ausbeulung der Zelle. • Zylindr. Zellen haben eine Entlüftungseinrichtung im Deckel (Auslösung bei einem Druck von ca. 13.8 bar) • Austretende Zersetzungsgase sind zündfähig, aller nicht selbstentzündlich - ausreichend Sauerstoff und Zündquelle sind erforderlich
Weiterer Anstieg der Temperatur	
> 600°C	Thermal Runaway • Einige Kathodenmaterialien zersetzen sich und ändern ihre Kristallstruktur, hierbei Freisetzung von geringen Mengen an Sauerstoff • Anstieg der Zellinnentemperatur auf über 600°C o Bei Lithiumeisenphosphat ist diese Temperatur in der Regel niedriger • Beim Thermal Runaway handelt es sich um eine selbst verstärkende, durchgehende, exotherme chemische Reaktion, die durch Fehler oder Beschädigungen innerhalb einer Lithium-Ionen-Batterie ausgelöst wird und zur Überhitzung führt. • Thermal Runaway-Reaktionen können innerhalb von Sekunden anlaufen [Kaiser, J. et al. /2015/] • Die Reaktion beim Thermal Runaway kann von außen nicht unterbrochen werden, endet innerhalb kurzer Zeit mit einem Zellbrand und kann innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten zu einer vollständigen Zerstörung des Speichers führen.

> 660°C	• Schmelzen des Aluminium Stromableiters (Kathode) • Legierungsbildung des flüssigen Aluminiums mit dem Kupfer Stromableiter (Anode). Manche Kupfer-/ Aluminiumlegierungen haben Schmelzpunkte ab ca. 550°C, wodurch der Kupferableiter beschädigt wird. Der Schmelzpunkt von reinem Kupfer (1.080°C), Nickel oder Stahl wird nicht erreicht. • Freisetzung von Graphit mit möglicher Gefährdung durch Staubexplosion insbesondere bei großen Batterien in Räumen sowie Beschädigung von Geräten aufgrund von Kurzschlüssen.

Die Thermal Runaway Reaktion ist abhängig von

- Ladezustand (am heftigsten bei 100% SOC bzw. Überladung aufgrund max. elektr. Energie)
- Umgebungstemperatur
- Zellchemie
- Konstruktion der Zelle (Zellgröße, Elektrolytvolumen etc.)
- Zell- und Batterieteile werden ggf. ausgeschleudert
- Ausbreitung des Thermal Runaways einer Zelle auf benachbarte Zellen ist wahrscheinlich aufgrund von
    - o direktem Kontakt der Zellen
    - o Beaufschlagung mit heißen brennenden Gasen aus der Druckentlastung
- Die Gefahr einer Thermal Runaway Reaktion kann durch Abstand zwischen den Zellen, Isolierung und Kühlung reduziert werden.

Einige der eingesetzten Kathodenmaterialien zerfallen spontan bei hohen Temperaturen und geben dabei Wärme und Sauerstoff ab, wodurch es zum sehr schnellen thermischen Durchgehen (Thermal Runaway) der Zelle kommen kann. [Kaiser, J., et al. /2014/].

Zum Teil werden Temperaturen erreicht, bei denen die Aluminiumfolie der positiven Elektrode zu brennen beginnt (Metallbrand). [Kaiser, J., et al. /2014/]

Das thermische Durchgehen wird durch zu hohe Zelltemperaturen ausgelöst, die auf folgende Ursachen zurückzuführen sind [Kaiser, J., et al. /2014/]:

- starke äußere Erwärmung (z.B. Feuer)
- äußerer Kurzschluss
- innerer Kurzschluss durch Zellfehler oder Crash
    - Eine der Hauptursachen für interne Kurzschlüsse ist die zufällige Einführung metallischer Partikel während des Herstellungsprozesses.
    - Liegt ein leitfähiges Partikel im Zellwickel vor, kann er im Laufe der Zeit Dünnstellen in der Polyolefinmembran ausbilden, letztlich die Membran penetrieren und zum Kurzschluss führen. Innerhalb von Sekunden entstehen hierdurch Temperaturspitzen von 200 bis 300°C.
    - [Kaiser, J. et al /2015/] verweist auf Untersuchungen des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) [Fleischhammer, M. et al. /2015/] wonach sich das Sicherheitsverhalten von Lithium-Ionen-Zellen durch in Schnelltests forcierte Zellalterung verschlechtern kann, auch ohne dass der Separator lokal geschädigt werden muss.
- Überladung der Zelle
    - Eine Zelle oder Batterie wird mit höherem Strom geladen als vom Hersteller spezifiziert. Die Temperaturabhängigkeit des max. Ladestromes ist zu beachten.
    - Werden nach Mähliß, J. /2012/ Lithium-Ionen-Zellen überladen oder hohen Temperaturen ausgesetzt bricht die Schichtstruktur der Metalloxide (Kathode) zusammen. Bei diesem stark exothermen Vorgang wird elementarer Sauerstoff gebildet. Die hohe Wärmeenergie führt zu einer Verdampfung der organischen Elektrolytflüssigkeit.
    - Wird der Flammpunkt dieser leichtbrennbaren Dämpfe überschritten kommt es zum Brand der Zelle.
    - Da dies ein sich selbst verstärkender Prozess ist, kann er zum thermischen Durchgehen führen und sich das eingelagerte Lithium entzünden (Metallbrand).

- Überentladung (Tiefentladung) der Zelle
  - Bei Tiefentladung wird die Entladeschlussspannung unterschritten. Entladeschlussspannung wird als die Spannung definiert, unterhalb der keine für die jeweilige Anwendung nutzbare Energie mehr entnommen werden kann. Die Entladeschlussspannung bezeichnet auch die Spannung, bis zu der die Zellen entladen werden dürfen, ohne Schaden zu nehmen.
  - Nach [Mähliß, J. /2012/] zersetzt sich bei Tiefentladung die Elektrolytflüssigkeit und bildet dabei leicht brennbares Gas.
  - Aus dem Kupferblech, das auf Anodenseite als Ableitermaterial genutzt wird, gehen Kupfer-Ionen in Lösung.
  - Wird solch eine tiefentladene Lithium-Ionen-Zelle geladen, kann die zugeführte Energiemenge durch das Fehlen von Elektrolytflüssigkeit nicht mehr in chemische Energie gespeichert werden und die Ladeenergie wird in Wärme umgesetzt.
  - Außerdem scheiden sich die gelösten Kupfer-Ionen als Kupfer-Nadeln auf dem Graphit (Anode) ab. Sie können die Separatorfolie durchstechen und einen Kurzschluss herbeiführen.
  - [Mähliß, J. /2012/] berichtet über Überlade- und Tiefentladeversuche am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal.

    Sowohl im Überladeversuch als auch im Tiefentladeversuch blähten sich die verwendeten Lithium-Ionen-Polymerzellen (Elektrolyt: Gemisch aus Ethylencarbonat und Ethylmethylcarbonat) aufgrund der Gasbildung auf. Neben den erwarteten Gasen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan Ethan und Ethen ergab sich überraschender Weise ein hoher Wasserstoffanteil (Überladefall: ca. 85 %, Tiefentladefall: ca. 42 %).

    Ein erhöhter Sauerstoffanteil aus dem Zerfall der Metalloxidschichten (Kathode) konnte aufgrund der geringen Überladung noch nicht nachgewiesen werden.

In Abschnitt 6 werden beispielhaft Bilder vom Thermal Runaways aus Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik gezeigt.

Wie Prüfungen von Fahrzeugbatterien nach ECE R 100 [ECE R 100 /2013/] an der FFB gezeigt haben, kann bei einem großen Fahrzeugspeicher das heftige Abreagieren der Batteriemodule mit Bildung von Stichflammen, Lichtbögen und Graphitwolken durchaus 30 min andauern.

Weiterhin konnte beim thermischen Durchgehen großer Fahrzeugbatterien zum Teil eine beträchtliche Graphit-Freisetzung beobachtet werden. Zum einen besteht hier insbesondere in Räumen die Möglichkeit einer Gefährdung durch eine Graphit-Staub-Explosion, zum anderen eine Kontamination des Raumes mit leitfähigen Graphit-Staub und Beschädigung von Geräten aufgrund von Kurzschlüssen.

Erfolgt die interne Kühlung von z.B. großen Fahrzeugbatterien mit einem Kühlmittel auf der Basis eines Glykol/ Wasser-Gemisches besteht bei einem Defekt des Kühlkreislaufes und Leckage von Kühlmittel die Gefahr, dass aufgrund der Kapillarwirkung das Kühlmittel zwischen den Zellen aufsteigt und auch noch nach mehreren Tagen zu internen Kurzschlüssen und letztendlich zum thermischen Durchgehen der Batterie führen kann. [Anonym /2015/]

In Tabelle 2-2 und Tabelle 2-6 wurde bereits bei der stofflichen Zusammensetzung von Lithium-Metall-Zellen und Lithium-Ionen-Batterien die toxikologischen Eigenschaften der Bestandteile vor einem möglichen Versagen aufgeführt.

Im Falle des Versagens von Lithium-Ionen-Batterien entstehen neben der Bildung von Fluorwasserstoff und von Phosphorsäure auch giftige und kanzerogene Stoffe, auf die im Sicherheitsdatenblatt hingewiesen werden muss. Allerdings ist es möglich, dass diese nicht entsprechend detailliert deklariert werden. Weiterhin kann es zur Freisetzung von Schwermetallen in Form von Nickel- und Cobaltoxiden kommen. [Kaiser, J., et al. /2014/], [Kaiser, J., et al. /2015/]

In der Zusammenstellung in Tabelle 2-8 wird auf die Reaktionen und Eigenschaften des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) [Korthauer, R. et al. /2013/] sowie von Fluorwasserstoff (HF) [Gestis /2015/] näher eingegangen.

Spuren von Wasser können hierbei mit dem Leitsalz u.a. zu Fluorwasserstoff (HF) und Flusssäure reagieren (siehe Tabelle 2-8, Tabelle 2-9).

Tabelle 2-8: Chemische Reaktionen des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) mit Wasser. [Korthauer, R. et al. /2013/]

- $LiPF_6 \leftrightarrow LiF + PF_5$
- $PF_5 + H_20 \rightarrow POF_3 + 2HF$
- $POF_3 + H_20 \rightarrow HP0_2F_2 + HF$
- $HP0_2F_2 + H_20 \rightarrow H_2P0_3F + HF$
- $H_2P0_3F + H_20 \rightarrow H_3PO_4 + HF$

Tabelle 2-9: Eigenschaften von Fluorwasserstoff (HF). [Gestis /2015/]

- Gas ist leichter als Luft: unter Normalbedingungen (0 °C, 1013 mbar) ρ = 0,921 kg/m³ (Luft: 1,29 kg/m³)
- farbloses Gas: stechender Geruch, sehr giftig, ätzend, stark hygroskopisch
- Arbeitsplatzgrenzwert (AGW): 1 ppm (0,83 mg HF / m³)
- leichte Beschwerden oberhalb 1,4 ppm (1,2 mg HF / m^3)
- IDLH-Wert (immediately dangerous to life or health): 30 ppm (25 mg / m^3)
- Reaktion mit Wasser zu Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure
- Ätzende und Reizwirkung auf Schleimhäute und Haut, Gefahr schwerer Augen- und Lungenschädigung, Störungen von Stoffwechsel, Herz-Kreislauf- und Nervensystem, Schädigung der Knochen
- Einzelfallberichte beschreiben schwere Intoxikationen nach Einwirkung von wasserfreiem HF auf ca. 2,5 - 5 % der Hautoberfläche: Folgen waren Verätzungen 2. - 3. Grades

Nach [Kaiser, J., et al. /2014/] kann man die Fluorwasserstoff-Freisetzung mit folgendem theoretischen Daumenwert abschätzen:

ca. 150 l gasförmiger Fluorwasserstoff pro kW/h Batterieenergie

Nur eine HF-Messung vor Ort kann hierbei die Gefahrenlage klären.

Tabelle 2-10 zeigt die Eigenschaften der ebenfalls frei werdenden Phosphorsäure (H_3PO_4).

Tabelle 2-10: Eigenschaften von Phosphorsäure (H_3PO_4) [Gestis /2015/]

- flüssig, farblos, geruchlos, stark hygroskopisch,
- schwerer als Wasser: ρ =1,8741 kg/m³
- reizende bis ätzende Wirkung auf Augen, Atemwege und Haut, bei oraler Aufnahme Schädigungen im Magen-Darm-Trakt

[Lambotte, S. /2012/] gibt typische Zusammensetzungen für verschiedene Lithium-Energiespeicher an. (siehe Tabelle 2-11)

Tabelle 2-11: Typische Zusammensetzungen für verschiedene Lithium-Energiespeicher [Lambotte, S. /2012/]

	Lithium-Ionen-Polymer-Batterie	Lithium-Ionen-Batterie mit Lithiumeisenphosphat (LFP)	Primärzelle
Lithiumcobaltdioxid ($LiCo0_2$)	20 bis 50%		
Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$)		1 bis < 5%	
Lithium			1 bis 3%
Ethylencarbonat		1 bis <5%	
Ethylmethylcarbonat		1 bis < 20%	
Org. Elektrolyt	10 bis 20%		3 bis 9%
Mangandioxid (MnO_2)			13 bis 40%
Ruß/Graphit	15 bis 35%	1 bis < 20%	
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	<8%		

[Lambotte, S. /2012/] macht ebenfalls Angaben zur Abschätzung der Fluorwasserstoff-Bildung in Abhängigkeit von der Akkumasse. (siehe Tabelle 2-12)

Tabelle 2-12: Abschätzung der mit Fluorwasserstoff (HF) belasteten Luft in Abhängigkeit von der Akkumasse. [Lambotte, S. /2012/]

Akkumasse	Belastete Luft AGW (Arbeitsplatzgrenzwert)	Belastete Luft IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health)
1 g	48 m^3	1,6 m^3
10 g	480 m^3	16 m^3
100 g	4800 m^3	160 m^3
1000 g	48000 m^3	1600 m^3

[Lambotte, S. /2012/] sieht bei Bränden von Lithium-Ionen-Batterien im Größenbereich bis zu 10 g keine besonders kritische Gefährdung durch HF, allerdings muss bei größeren Akkus (z.B. Laptop) davon ausgegangen werden, dass erhebliche Mengen HF freigesetzt werden. Es sollte daher die Feuerwehr hinzugezogen werden, damit eine intensive Lüftung gewährleistet wird.

Nach [Kaiser, J., et al. /2014/] ist in überfluteten Räumen mit Knallgasbildung zu rechnen. Bei einer vollgeladenen Batterie typischer Größe (2 bis 4 kWh) und einem explosionsfähigen Volumenanteil von 4 bis 77 % Wasserstoff Luft können sich unter atmosphärischem Druck rechnerisch 100 l Knallgas bilden. Allerdings kann auch bei nicht verschlossenen Bleibatteriesystemen beim Laden Wasserstoff freigesetzt werden. Bei engen Räumlichkeiten ist unter Umständen auch beim Löscheinsatz beim Kontakt von Löschwasser mit offenen Zellen eine Wasserstoffbildung in Betracht zu ziehen.

[Lambotte, S. /2012/] beschreibt Versuche mit einzelnen Handy-Akkus. Die Akkus wurden mit einem Gasbrenner erhitzt. Durch den aufgebauten Druck öffnet sich das Gehäuse, überhitzter Elektrolyt wird herausgeschleudert und entzündet sich unmittelbar mit leichter Rauchentwicklung und Stichflammenbildung. Unmittelbar nach dem Einsatz des BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion) wurden

Löschversuche mit Wassernebel aus einer Wassersprühflasche durchgeführt. Der Sprühstoß löschte die Flammen vollständig vermutlich durch die starke Kühlwirkung bei Wassernebel und/oder erstickende Wirkung des Wasserdampfes. Zumindest Brände von Kleinakkus in kleinen Mengen können sehr wirkungsvoll mit Wasser bekämpft werden. Nach dem Löschen strömten weiterhin Dämpfe aus dem Akku. Diese entzündeten sich jedoch trotz weiterer Unterfeuerung nicht.

[Groiß, R., Jossen, A. /2010/] machen Angaben zur freiwerdenden Energie und Gasmenge bei Lithium-Ionen-Batterien (Tabelle 2-13). Die Gasmenge kann dabei kurzzeitig durch Temperatureffekte auf etwa das Vierfache Volumen expandieren. Dabei sollte sowohl die mittlere Gasfreisetzung als auch der Maximalwert („Peak Gas“) bei Explosion einer Zelle (=Bersten des Gehäuses) berücksichtigt werden.

Tabelle 2-13: Energieinhalte und freigesetzte Gasmengen beim Versagen von Lithium-Ionen-Batterien. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]

Prüfling	Elektr. Energie	Ges. Energie	Ges. Gasmenge	Peak Gas
18650 Zelle, 2,2 Ah	8.7Wh	100 Wh 360 kJ	11 l	44 l
Powertool-Pack aus 20 Stk. 18650	174Wh	1.740 Wh 6.264 kJ	220 l	44 l
Coffee-Bag Zelle 40 Ah	160 Wh	1.600 Wh 5.760 kJ	200 l	-
Hybrid-Batterie 1 kWh	1 kWh	10 kWh 36 MJ	1250 l	150 l
Fahrzeug-Batterie 20 kWh	20 kWh	200 kWh 720 MJ	12500 l	300 l

Bemerkung: Die gespeicherte Energie in Wattstunden (Wh) kann durch Division durch die Spannung in Volt in die Einheit Ah umgerechnet werden.
Beispiel:
Batterie: 10 Wh und 7,2 Volt, => (10 Wh / 7,2 V) = ca. 1,4 Ah bzw. 1.400 mAh

Zur Veranschaulichung dieser Energiemengen in Tabelle 2-13 berechnen [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] die Schmelzenergien verschiedener Stoffe. (siehe Tabelle 2-14)

Tabelle 2-14: „Schmelzenergieinhalt“ verschiedener Lithium-Ionen-Zellen und – Batterien. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]

Prüfling	Eisen	Aluminium	Quarzsand
18650 Zelle, 2.2 Ah	380 g	390 g	100 g
Powertool-Pack aus 20 Stück 18650 Zellen	6.6 kg	6.7 kg	1.8 kg
Coffee-Bag Zelle 40 Ah	6 kg	6.2 kg	1.6 kg
Hybrid-Batterie 1 kWh	38 kg	39 kg	10.2 kg
Fahrzeug-Batterie 20kWh	76 kg	78kg	21 kg

Tabelle 2-15 zeigt die Energieinhalte unterschiedlicher Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen ohne Berücksichtigung des Kathodenmaterials pro Ah Zellkapazität. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]

Tabelle 2-15: Energieinhalte unterschiedlicher Komponenten von Lithium-Ionen-Zellen ohne Berücksichtigung des Kathodenmaterials pro Ah Zellkapazität. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]

Komponente	Masse [g]	Heizwert [Wh/kg]	Heizwert [Wh]
Elektrolyt	3,3	3600	11,9
Graphit (ca. 80% der Anodenmasse)	4,3	9100	39,1
Separator (PE)	1,1	12200	13,4
Summe			64,4

[Groiß, R., Jossen, A. /2010/] geben an, dass eine Lithium-Ionen-Batterie das

ca. 10-fache

der elektrisch gespeicherten Energie in Form von thermischer Energie enthält und im Falle des Versagens freisetzen kann.

[Jossen, A., Weydanz, W./2006/] geben für die thermisch gespeicherte Energie im Vergleich zur elektrisch gespeicherten einen Wert von

ca. 6-fach

an.

Hinzu kommt, dass einige der eingesetzten Kathodenmaterialien bei hohen Temperaturen spontan zerfallen und dabei Wärme und Sauerstoff abgeben.

[Mikolajczak, C. et al. /2011/] kommen zu folgender Abschätzung der chemisch und elektrisch gespeicherte Energie bei einer Lithium-Ionen-Batterie (Zylind. Zelle: Typ 18650):

- Chemisch gespeicherte Energie (Elektrolyt, Kunststoffseparator): ca. 280 kJ
- Elektrisch gespeicherte Energie (vollständig geladen): 25 bis 40 kJ (7 bis 11 Wh)
- Gesamtenergie: ca. 300 bis 320 kJ

Die chemisch gespeicherte Energie beträgt somit nach [Mikolajczak, C. et al. /2011/] das

ca. 7 bis 11 fache

der elektrisch gespeicherten Energie.

Durch die Freisetzung dieser großen Energiemenge kann es zu einem schnellen thermischen Durchgehen der Zelle kommen.

[Keutel, K., et al. /2014/] führte Brandversuche an Lithium-Ionen-Batterien vom Typ18650 mit vier verschiedenen Kathodenmaterialien durch:

- $LiNiCoAlO_2$
- $LiFePO_4$
- $LiMn_2O_4$
- $LiNiMnCoO_2$

Es wurden bei den Untersuchungen sowohl einzelne Batterien als auch Pakete aus drei Batterien eingesetzt.

Hierbei wurden folgende Ladezustände betrachtet:

- „ungeladen“: wie vom Lieferanten geliefert
- „geladen“: einmal mit einem kommerziellen Ladegerät für Lithium-Ionen-Batterien auf 100 % SOC geladen

Als Wärmequellen wurden eine ebene Heizplatte, ein mit Heizdraht beheizbarer Rohrzylinder oder die direkte Flammeneinwirkung mit einer Brandwanne mit 100 ml Isopropanol verwendet.

Es wurden u.a. sowohl Temperatur-, Wärmefluss-, Strömungs- als auch Gasmessungen mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR) durchgeführt und eine Abbrandwaage eingesetzt.

Ergebnis der Untersuchungen war, dass jede der vier Batterien ein unterschiedliches Versagensverhalten zeigte. Ohne eine Analyse der restlich ermittelten Messwerte während der Experimente ist eine abschließende Aussage der Autoren nicht möglich. Insbesondere die Auswertung der gasanalytischen Ergebnisse sollte für diese Auswertung herangezogen werden. [Keutel, K., et al. /2014/]

2.3.2. Sicherheitstechnische Beurteilung - Konstruktionskriterien, Schutz- und Überwachungseinrichtungen

In Tabelle 2-16 wird der Begriff „Batterie“ bzw. Batteriesystem näher erläutert. [BSW, KIT et al. /2014/]

Tabelle 2-16: Batterie bzw. Batteriesystem. [BSW, KIT et al. /2014/]

Definition: Batterie bzw. Batteriesystem

- Vollständig eigensichere Einheit aus miteinander verschalteten Zellen und Schutzeinrichtungen
- Eigensichere Batterien und Batteriesysteme: Im Fehlerfall kann kein unsicherer Zustand auftreten
- Ein unsicherer Zustand liegt dann vor, wenn Gefahren (z.B. mechanisch, chemisch, thermisch, elektrisch) für Personen bestehen können.
    - Unsicherer Zustand: Fehler, die sowohl von
        - außen (z.B. Kurzschluss extern) als auch durch
        - Fehler im System bei bestimmungsgemäßer oder vorhersagbarer Verwendung (z.B. interner Kurzschluss: Ausfall einer Elektronikkomponente, Defekt des Separators, Dendriten-Bildung, Durchbohrung mit leitendem Objekt) verursacht werden können.
- Zur sicheren Einhaltung der Betriebsfenster (Vorgaben des Herstellers zu Spannung, Temperatur, Strom, Lagerbedingungen) kann es daher erforderlich sein, dass Temperatur und Spannung jeder einzelnen Zelle in einer Batterie überwacht werden.
- Bei jedem Fehler, der zum Verlust der Eigensicherheit führt, darf das System nicht mehr weiter betrieben werden.
- Ein Fehler besteht auch dann, wenn eine oder mehrere Zellen die vom Hersteller vorgegebenen sicheren Betriebsfenster verlassen haben und nicht deaktiviert werden können.

Nach [BSW, KIT et al. /2014/] gehört die Auswahl der Lithium-Ionen-Zellen, die zu Batteriesystemen verbaut werden, zu den wichtigsten Kriterien bei der Komponentenwahl des Batterieherstellers.

- Zellbeschädigungen und Brände, die durch äußere Einflüsse auf die Zelle (z.B. Fehlbetrieb) entstehen, können durch gute Batteriekonstruktion, entsprechende Betriebsweise und Schutzelemente vermieden werden.
- Probleme innerhalb von Zellen, die durch mangelnde Herstellungs- und/oder Materialqualität, ggf. zusätzlich bauartbedingt verursacht werden, können durch Sicherheitsmechanismen außerhalb der Zellen kaum bis gar nicht eingedämmt werden.
- Neben hochwertigen und gut aufeinander abgestimmten Elektrodenmaterialien mit hohem Reinheitsgrad sind auch die Herstellungsmethode und Gehäuseart entscheidend, um möglichst sichere Lithium-Ionen-Zellen zu fertigen.

[Korthauer, R. et al. /2013/] geht ebenfalls näher auf Konstruktionskriterien und die sicherheitstechnische Beurteilung ein. Einen entscheidenden Einfluss auf die Sicherheit haben die mechanischen Eigenschaften der Batterie wie

- Konstruktion des Systems z.B. Gehäuse
    - Unterschiedlich brennbare Gehäusematerialien:
      Stahlblech, Edelstahl, Aluminiumlegierungen oder Kunststoffe und kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe
    - Schockabsorbersysteme
- Berstscheiben, Sicherheitsventile oder Sollbruchstelle in den Batterien zum kontrollierten Abführen der brennbaren Gase
    - Bei zu hohen Temperaturen und /oder intensiven Zersetzungsvorgängen baut der Elektrolyt so viel Gasdruck in der Zelle auf, dass die Zellverpackung bzw. das Zellgehäuse dem nicht mehr standhält.
    - Bei vollständig gekapselten Batteriegehäusen sollten nicht nur die Zellen sondern auch das Gehäuse eine Vorrichtung zur Vermeidung von zu hohem Überdruck aufweisen.

- Verwendung von feuerbeständigen technischen Textilien zur Einhausung von Einzelzellen
- Verwendung von feuerbeständigen Brandschutzschränken bzw. Brandschutzräumen (Feuerwiderstand gegen Brandeinwirkung von innen und außen)

sowie die funktionale Sicherheit [Korthauer, R. et al. /2013/] :

- Überwachung durch Sensoren: ggf. Überwachung bis auf Zellebene falls die Modul- und Systemebene aus Sicherheitsgründen nicht ausreicht.
    - Einsatz von PTC-Widerständen oder PTC-Thermistoren (Positive Temperature Coefficient): Bauteile, dessen elektrischer Widerstand bei steigender Temperatur größer wird, um den Lade- oder Entladestrom zu begrenzen
    - Einsatz von CID (Circuit Interrupt Device oder Current Interrupt Device): Bei Gasdruck innerhalb der Zelle (z.B. durch begonnene Überladung und steigende Temperatur) wird der elektrische Kontakt zu einem der Pole unterbrochen.
    - Batteriemanagementsystem (BMS):
        - Überwachung der Zellzustände und der Lade- bzw. Entladevorgänge: Messung der Zellspannung, Temperatur, Batteriestrom => Berechnung des Ladezustandes (SOC: State of Charge)
        - sowie der Alterung (SOH: State of Health) im Vergleich zum Neuzustand. Beide Werte können nicht direkt gemessen werden. Die Berechnung erfolgt im Batteriemanagementsystem aus vorhandenen Messwerten wie z.B. Strom, Spannungsdifferenten und Temperatur.
    - Beim Laden einer großen Anzahl von Zellen gilt es, das Risiko einer Überladung einzelner Zellen zu vermeiden.
        - Die einzelnen Zellen weisen eine prinzipbedingte Streuung auf und können unterschiedlich viel Restladung enthalten.
        - Das kann dazu führen, dass einzelne Zellen während des Ladevorganges die maximale Spannung früher erreichen als andere.
        - An bestimmten Zellen kann es zu einer Überspannung oder zu einem frühen Abbruch des Ladevorganges kommen. Resultat ist ein Kapazitätsverlust, bedingt durch das nicht vollständige Laden aller Zellen.

  - Die schwächste Zelle bestimmt das Verhalten des gesamten Batteriesystems.

Nach [BSW, KIT et al. /2014/] sind notwendige sicherheitsrelevante Informationen vom Zellhersteller an den Batteriehersteller bereitzustellen z.B.

- Lade- und Entladeschlussspannung
- Zu erwartende mechanische Veränderungen der Zellen während der Alterung beim Betrieb mit den zu erwartenden Lade- und Lastprofilen und dem vorgegebenen Temperaturbereich im Batteriemodul. Dazu zählt z.B. die lokale Dickenzunahme an bestimmten Stellen des Zellgehäuses bzw. der Zellverpackung, die beim Design des Batteriemodules berücksichtigt werden müssen.
- Parameter bzw. Verlaufs- oder Abhängigkeitskurven für eingebaute Sicherheitsmechanismen wie z.B. PTC oder CID
- Empfohlene und maximale Lade- und Entladeströme bei unterschiedlichen Zelltemperaturen (engl.: Derating table)

Nach [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] [Korthauer, R. et al. /2013/], [BSW, KIT et al. /2014/] ergeben sich folgende Gefahrenpotentiale von Lithium-Ionen-Batterien:

- **Gefahr durch elektrische Spannung**
  - Fahrzeugbatterien haben Nennspannungen von etwa 100 V bis 800 V Gleichspannung
    - Wechselspannungen über 50 V sind lebensgefährlich [Springer, G. /1989/]
    - Gleichspannungen über 120 V sind lebensgefährlich [Springer, G. /1989/]
  - Sicherheitsmaßnahmen, wie Berührschutz und die Einhaltung des Isolationswiderstandes sind einzuhalten
    - Isolierung der Kabel, Gehäuse und Teilkomponenten
  - Anforderungen an die elektrische Sicherheit von Batterien in Elektrofahrzeugen:
    - normaler Betrieb
    - gestörter Betrieb (unter Betrachtung eines 1. Fehlers)
    - Betrieb während des Fahrens mit dem Elektrofahrzeug
    - Betrieb während des Ladens der Batterie im Elektrofahrzeug im Stand

        - Sicherheit während der Wartungsarbeiten in der Werkstatt
        - Sicherheit nach einem Unfall des Elektrofahrzeuges
    - Arbeiten sind nur von einer Elektrofachkraft für HV-Systeme in Kraftfahrzeugen zulässig
- **Gefahr durch elektrischen Strom – elektrische Sicherheit**
    - Bildung von Kurzschlüssen und Lichtbögen
        - Stromstärken über 50 mA sind lebensgefährlich [Springer, G. /1989/]
    - Überhitzung und thermisches Durchgehen
    - siehe auch Angaben bei „Gefahr durch elektrische Spannung“
- **Gefahr durch austretende Stoffe – chemische Sicherheit**
    - Lithium-Ionen-Zellen sind gasdicht verschlossen, so dass im regulären Betrieb keine Inhaltsstoffe austreten können.
    - Wird das Gehäuse mechanisch beschädigt (Fertigungsfehler, Crash, unsachgemäße Behandlung oder durch Überdruck in der Zelle aufgrund von Überhitzung) können giftige und brennbare Stoffe gasförmig oder in flüssiger Form austreten.
- **Gefahr durch Feuer und /oder Explosion**
    - Die in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzten Materialien sind zum Teil brennbar und leicht entzündbar.

[BSW, KIT et al. /2014/], [Korthauer, R. et al. /2013/], [Jossen, A., Phan, T. B., Svoboda, V. /?/] befassen sich ebenfalls mit der Betrachtung der Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien.

- Das Gefahrenpotential ist umso größer, je höher die Energiedichte und je reaktiver die Komponenten sind.
- Mit der Größe der Batterie, d.h. der Anzahl der Zellen in Serienschaltung wächst der Sicherheitsaufwand zur Überwachung beträchtlich.
- Problematisch sind
    - Überladung
    - Tiefentladung
- NiCd und NIMH Zellen sind hinsichtlich Überentladung und Tiefentladung wesentlich robuster als Lithium-Ionen-Batterien

- Kapazitätsbestimmung neuer Zellen und hierauf basierende Zellselektion führt zu einem homogenen Verhalten im Neuzustand, ist aber noch keine Garantie dafür, dass während des Betriebes die einzelnen Zellen unterschiedlich altern.
- Durch alle Zellen einer Serienschaltung fließt zwar der identische Strom, allerdings ergeben sich aus der räumlichen Anordnung der Zellen zum Teil unterschiedliche Zelltemperaturen.
- Alterungseffekte sind stark temperaturabhängig. Durch unterschiedliche Zelltemperaturen kommt es zu einem individuellen Altern der einzelnen Zellen.

Nach [Korthauer, R. et al. /2013/] sind Brandrisiken durch Fertigungsfehler bei der Batterieherstellung oder in Folge von Alterungsprozessen oder schleichender chemischer Prozesse nicht vollständig auszuschließen.

Die Montage der Lithium-Ionen-Zelle erfolgt im ungeladenen Zustand. Die Formierung stellt für die Batteriezellen den ersten Ladevorgang mit sukzessiver Steigerung der Stromstärke mit jedem Ladezyklus dar. [Korthauer, R. et al. /2013/]

An dieser Stelle soll auf eine weitere Besonderheit bei Lithium-Ionen-Batterien hingewiesen werden. Nach [Korthauer, R. et al. /2013/] reagiert beim erstmaligen Laden des Akkus das Graphit mit dem Elektrolyt und bildet dabei auf der Graphit-Oberfläche eine beständige Schutzschicht, welches als SEI – Filmbildung (Solid Electrolyte Interface) bezeichnet wird.

Diese Schutzschicht ist gekennzeichnet durch folgende Vorgänge und Eigenschaften [Korthauer, R. et al. /2013/]:

- Durch die SEI – Filmbildung wird Lithium „verbraucht“, das dann nicht mehr für die Zyklisierung zur Verfügung steht.
- Diese Schicht schützt das Aktivmaterial vor dem direkten Kontakt mit dem Elektrolyten. Käme dieser in direkten Kontakt mit dem Aktivmaterial, würden sich Teile des Elektrolyten zersetzen.
- Die SEI-Schicht sollte eigentlich weitere Nebenreaktionen verhindern.

Dennoch finden über die gesamte Lebensdauer des Akkus solche Nebenreaktionen statt, was deren sowohl zyklische als auch kalendarische Lebensdauer verkürzt.

- Bereits ein geringfügiger Design- oder Ladefehler kann die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Elektrodenoberfläche zur Folge haben.
- Geringe Mengen von metallischem Lithium steigern die Reaktivität der Graphit-Oberfläche, sodass der Elektrolyt durch Nebenreaktionen aufgezehrt wird. Abgeschiedenes Lithiummetall kann lange metallische Nadeln (Dendrite) ausbilden, welche die Elektroden kurzschließen, was wiederum eine Überhitzung und Entzündung des Elektrolyten zur Folge haben kann.
- Durch chemische Prozesse werden im Laufe der Lebensdauer auf dieser bereits vorhanden SEI weitere Deckschichten aufgebaut.
  - Dies führt zur Abnahme der Kapazität der Batterie, da ein Teil der in Lösung befindlichen Lithium-Ionen im Elektrolyten in Verbindungen überführt werden, die sich dann nicht mehr an den elektrochemischen Reaktionen beteiligen können.
  - Außerdem nimmt die Dicke der Schicht zu, die Lithium-Ionen im Elektrolyten durchwandern müssen, so dass es durch einen Anstieg des Stofftransportwiderstandes zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands kommt.

Beim Betrieb der Batterien sind nach [BSW et al. /2014/], [Korthauer, R. et al. /2013/] folgende weitere Vorgänge zu beachten:

- Während der Zyklisierung der Batterie kommt es zu Dimensionsänderungen der Elektroden und einer Veränderung ihrer Mikrostruktur. Temperaturwechsel führen zu weiteren mechanischen Belastungen.

  Bemerkung: Ein Zyklus ist, wenn eine bestimmte Energiemenge in den Speicher geladen und auch wieder herausgeholt wurde. Wird zum Beispiel ein großer Verbraucher kurzzeitig eingeschaltet, dann wird der Ladevorgang der Batterie unter Umständen unterbrochen und die Batterie wird stattdessen entladen. Diese Entladung wird dann im weiteren Tagesablauf wieder kompensiert, das heißt neben dem großen Tageszyklus wird der Speicher mit sehr vielen verschiedenen kleineren Zyklen belastet. [Schmiegel, A. U.: /2014/]
- Die Zyklisierungseffizienz sinkt während der mehrmaligen Lithium-Auflösung beim Entladen sowie der Lithium-Ablage beim Ladevorgang derart drastisch, so dass die 2-3-fache Menge an Lithium eingesetzt werden muss.

- Zusätzlich scheidet sich Lithium zum Teil sowohl schaumförmig als auch als Dendriten während des Ladevorganges (metallische nadelförmige Lithium-Abscheidungen) ab, die die von der Anode zur Kathode durch den Separator wachsen können.
- Neben der vollständigen Selbstentladung der Zelle aufgrund von Kurzschluss kann im schlimmsten Fall eine innere thermische Kettenreaktion bis hin zum Brand oder eine Explosion ausgelöst werden.
- Dendritenbildung kann durch äußere Maßnahmen und Schutzbeschaltung nicht unterbunden werden.
- Ziel beim Einsatz von metallischem Lithium als Anode ist es, Maßnahmen zu treffen, die durch eine möglichst planare Lithiumabscheidung die Dendritenbildung vermeiden.
- Starkes Dendriten-Wachstum ist die Folge von z.B.
  - Plating: unerwünschter Effekt der Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anode statt der Einlagerung der Lithium-Ionen im Anodenmaterial (z.B. Graphit)
  - Inhomogenitäten zwischen den Elektroden
  - Verunreinigungen des Elektrodenmaterials während der Herstellung bzw. anderer Fehler im Herstellungsprozess oder auch von unsachgemäßem Verbauens der Lithium-Ionen-Zellen
  - Bei starken lokalen Dendriten-Wachstum, sog. Dendriten-Nestern, können sich Zellen auch mechanisch deutlich verändern. Das zeigt sich z.B. in einer Dickenzunahme oder Ausbuchtungen des Zellgehäuses.
  - Beim Ladevorgang können Dendrite durch den Separator wachsen und innere Kurzschlüsse in der Zelle verursachen => thermisches Durchgehen der Zelle, Brand, Explosion)

Angaben zum optimalen Temperaturbereich, Kapazitätsverlusten und Alterung für die Anwendung und Lagerung von Lithium-Ionen-Batterien findet man bei [Mikolajczak, C. et al. /2011/], [Korthauer, R. et al. /2013/] [Jossen, A., Weydanz, W./2006/] und [Kaiser, J. et al. /2015/]:

- Betriebstemperaturen
  - Die meisten Lithium Ionen Zellen sind nicht für Betriebs- und Lagertemperaturen über ca. 60 °C ausgelegt. (siehe auch Abschnitt 2.3.1)
    - Nach [Jossen, A., Weydanz, W./2006/] ist es gefährlich, ein Handy oder Laptop im Sommer auf der heißen Ablage im Auto vollgeladen in der Sonne liegen zu lassen, da hier Temperaturen bis 80°C auftreten können. Noch problematischer ist die sofortige Verwendung bei diesen hohen Temperaturen und führt zu noch weiterer Erwärmung und Beschädigung bzw. Versagen.
  - Optimale Betriebstemperatur: 20°C bis 40°C
    - In diesem Temperaturbereich besitzt die Lithium-Ionen-Batterie die höchste Leistungsfähigkeit bei gleichzeitig noch tolerierbaren Alterungsverhalten.
    - Bei höheren Lebensdaueranforderungen sollte sich die Auslegung der Kühlung eher an der unteren Temperaturgrenze orientieren, da die Zellalterung mit der Temperatur zunimmt.
    - Bei Minustemperaturen treten spezielle Alterungsmechanismen auf, die zu einer irreversiblen Schädigung der Zellen führen können.
    - Hierbei kommt es beim Ladevorgang der Zelle zum Abscheiden von reinem Lithium an der Anode (Lithium-Plating).
    - Dies führt zu einer Reduktion der Zellkapazität, im schlimmsten Fall kann es zu einem inneren Kurzschluss kommen, wenn das abgeschiedene Lithium Dendrite bildet, die sich von der Anode bis zur Kathode erstrecken. => Batteriekühlung bzw. Batteriebeheizung ist erforderlich.
    - Die Reichweite von reinen Elektro-Fahrzeugen kann sich im Winter um bis zu 50% reduzieren.
  - lange Lagerung oder Transport zum Anwender:
    - möglichst bei geringer Temperatur.
    - Ladezustand von ca. 30 % ist ideal (geringer irreversibler Kapazitätsverlust im teilgeladenen Zustand)

  - Genügend hoher Ladezustand, um Selbstentladung für mindestens 6 Monate abzufangen und Zellen somit vor Tiefentladung zu schützen.
  - Eine minimierte Gefahr ergibt sich beim Transport bei niedrigem Ladezustand und somit niedrigem Energieinhalt.

- Kapazitätsverluste und Alterung von Lithiumzellen
  - Reversibler Kapazitätsverlust (Selbstentladung):
    - keine Schädigung der Zelle.
    - kann durch Aufladen der Zelle wieder vollkommen ausgeglichen werden.
    - Steigt bei höheren, sinkt bei niedrigeren Temperaturen.
  - Irreversibler Kapazitätsverlust:
    - begrenzt die Lebensdauer einer Lithium-Ionen Zelle (unabhängig von der Benutzung)
    - limitierte kalendarische Lebensdauer von ca. 5 Jahren
    - nimmt mit sinkender Spannung und sinkender Temperatur ab
  - Altern der Lithium-Zellen durch Benutzung (Zyklisierung der Zelle: Laden und Entladen der Zellen), insbesondere:
    - Überladung verringert die Lebensdauer am meisten
    - Dauerladung schädigt die Zelle
    - Zu hohe Ladespannung bewirkt verstärkt Zersetzungsprozesse
    - Hohe Stromdichten aus nicht dafür optimierten Zellen zerstören Deckschichten und bewirken Anstieg der Temperatur.
    - Tiefentladung: Korrosion der Stromableiter, speziell der Kupferfolie. Gelöstes Kupfer kann zu Kurzschlüssen in der Zelle führen.
    - Umgebungstemperatur außerhalb des erlaubten Bereiches (-20 bis 50°C): Im Batteriepack muss die Temperatur besonders kontrolliert werden: Schwächste Zelle bestimmt die Gesamtkapazität
    - Alterungseffekte sind stark temperaturabhängig. Durch unterschiedliche Zelltemperaturen kommt es zu einem individuellen Altern der einzelnen Zellen
    - Zyklentiefe (Entnommene Kapazität pro Entladung) ist Faktor für die erreichbare Zyklenzahl. Es sind keine Auffrischungszyklen mit Komplettentladung nötig oder sinnvoll.

[Opp, A. /2013/] sieht folgende Problematiken bei Lithium-Ionen-Batterien, Ladegeräten und Ladeelektronik als Ursachen für Brandschäden. (siehe Tabelle 2-17)

Tabelle 2-17: Mögliche Ursachen für Brandschäden bei Lithium-Ionen-Batterien [Opp, A. /2013/].

- Ladegeräte ohne Ladelektronik – ggf. zu hohe Ladespannungen
- Laden der Akkus ohne die notwendige Zellen- oder Temperaturüberwachung
- Minderwertige Akkuzellen
- Altersbedingt verschlissene Lithium-Ionen-Batterien
- Nach dem Entzünden und Explodieren der ersten Zelle werden durch die hohen Temperaturen in der Regel die umliegenden Zellen ebenfalls gezündet.
- Tiefentladung von Zellen: Dabei können sich bei Lithium-Ionen-Batterien metallische Brücken in der Zelle ausbilden, die dann nach dem nächsten Ladevorgang einen Kurzschluss in der Zelle verursachen.
    - Die daraus resultierende Brandgefahr ist für die Anwender nicht ersichtlich.
    - Abhilfe: elektronische Anzeige des Tiefentladezustands und der daraus resultierenden Brückenbildung und das eventuelle vollständige Außerbetriebnehmen solcher Akkus über die inneren Schutzbeschaltungen
- Ständige Beaufsichtigung des Ladevorganges nur begrenzt durchführbar
    - Besonders problematisch: Laden der Batterien über Nacht

Der Entwurf der Norm [DIN EN 62619 (VDE 0510-39) /2014/] befasst sich mit Sicherheitseinrichtungen für Lithium-Akkumulatoren und –Batterien für die Verwendung in industriellen Anwendungen.

Im Einzelnen werden folgende Punkte behandelt:

- Anwendungsbereich
- Allgemeine Sicherheitsbetrachtungen
- Prüfrichtlinien
- Bedingungen für die Typprüfung
- Besondere Anforderungen und Prüfungen
- Funktionale Sicherheit (Systemsicherheit)
- Sicherheitsinformationen
- Kennzeichnung und Bezeichnung
- Verpackung

2.3.3. Sicherheitstests für Lithium-Ionen-Batterien

Nach EUCAR (European Council for Automotive R & D) gibt es sieben Gefährdungsklassen (Hazard level) zur Beurteilung des Gefährdungspotentials von Lithium-Ionen-Batterien. [Korthauer, R. et al. /2013/]

Der Betreiber einer Prüfeinrichtung für Lithium Ionen Batterien legt die Gefährdungsklasse (Hazard Level) für die durchzuführenden Prüfungen bzw. die Gefährlichkeit der Prüfobjekte fest.

Hiervon ausgehend erfolgen die Gefährdungsbeurteilung und die Auswahl geeigneter Sicherheitstechnik für die Prüfräume und persönliche Schutzausrüstung.

Die Gefährdungsklassen berücksichtigen nur Fehler der Zellen / Batterien und nicht die elektrische Sicherheit.

Tabelle 2-18 zeigt diese Gefährdungsklassen von Gefährdungsklasse 0 (kein Effekt, keine Funktionsbeeinträchtigung) bis zur höchsten Gefährdungsklasse 7 (Explosion).

Tabelle 2-18: Gefährdungsklassen (Hazard level) nach EUCAR (European Council for Automotive R & D). [Korthauer, R. et al. /2013/]

Gefährdungsklasse	Beschreibung	Klassifizierungskriterien und Effekte	Zulässige Gefährdung
0	kein Effekt	kein Effekt, keine Funktionsbeeinträchtigung	
1	Passive Sicherungsvorrichtung löst aus	kein Defekt, kein Leck, kein Abblasen, kein Feuer, keine Flammen, kein Bersten, keine Explosion, keine exothermen Reaktionen, kein Thermal Runaway. Zelle noch einsetzbar, Sicherungsvorrichtungen müssen repariert werden	
2	Defekt, Beschädigung	wie Gefährdungsklasse 1 aber die Zelle ist irreversibel geschädigt und muss ausgetauscht werden	
3	Leck, Masseverlust < 50 %	kein Abblasen, kein Feuer, keine Flammen, kein Bersten, keine Explosion, <50 % Gewichtsverlust der Elektrolytlösung (Lösungsmittel + Leitsalz)	Beim Abblasen dürfen keine gesundheitsschädlichen oder giftigen Stoffe austreten
4	Abblasen, Masseverlust >50 %	kein Feuer, keine Flammen, keine Explosion, >50 % Gewichtsverlust der Elektrolytlösung (Lösungsmittel + Leitsalz)	Beim Abblasen dürfen keine gesundheitsschädlichen oder giftigen Stoffe austreten.
5	Feuer oder Flammen	kein Bersten, keine Explosion (z.B. keine umherfliegende Teile)	Beim Abblasen und Verbrennen dürfen keine gesundheitsschädlichen oder giftigen Stoffe austreten oder entstehen.
6	Bersten	keine Explosion, aber umherfliegende Teile der aktiven Elektrodenmassen	Beim Abblasen, Verbrennen und Bersten dürfen keine gesundheitsschädlichen odergiftigen Stoffe austreten oder entstehen.
7	Explosion	Explosion (z.B. Zertrümmerung der Zelle)	Beim Abblasen, Verbrennen, Bersten und Explodieren dürfen keine gesundheitsschädlichen oder giftigen Stoffe austreten oder entstehen

Nach [UN - Tests and Criteria /2013/], Teil III, Abschnitt 38.3. (siehe auch BAM-Prüfungen und Kriterien /2015/]) sind hierbei folgende 8 Tests gemäß Tabelle 2-19 zur Prüfung der Batterien vorgesehen.

Tabelle 2-19: Tests für Lithium-Metall- und Lithium-Ionen-Batterien nach UN Prüfhandbuch Teil III Abschnitt 38.3. [UN - Tests and Criteria /2013/, [BAM-Prüfungen und Kriterien /2015/])

- Test 1: Höhensimulation (Lufttransport unter Unterdruckbedingungen)
- Test 2: Thermische Prüfung (schnelle und extreme Temperaturänderungen)
- Test 3: Schwingung (Schwingungen während der Beförderung)
- Test 4: Schlag (Schläge während der Beförderung)
- Test 5: Äußerer Kurzschluss
- Test 6: Aufprall / Quetschung (mechanische Beschädigung)
- Test 7: Überladung
- Test 8: Erzwungene Entladung (Tiefentladung)

Hierbei muss jede Batteriekomponente (Zellen, Module, Batterie) den Tests unterzogen werden. [Korthauer, R. et al. /2013/]

Bereits relativ kleine Änderungen am System verpflichten zu einem neuen, vollständigen Durchlauf aller Tests. Hierzu zählen nicht nur Hardware-Änderungen sondern zukünftig auch Software-Änderungen (z.B. eingebautes Batterie-Monitoring und die Batteriemanagementsysteme). [Korthauer, R. et al. /2013/]

Unter Beachtung dieser Klassifizierungskriterien und Prüfungen erfolgen die Gefährdungsbeurteilung und die Auswahl geeigneter Sicherheitstechnik für Prüfräume und persönliche Schutzausrüstung. [Korthauer, R. et al. /2013/]

Nach [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] besteht der Batterieprüfstand in der Regel aus den Komponenten

- Prüfling (Batterie oder Zelle)
- Prüfraum (z.B. einfache Behälter wie Geldkassette, Klimakammer, Container oder spezielle ggf. brandgeschützte Räume)
- Batterietestsystem

- Verkabelung zwischen Prüfling und Batterietestsystem
- Optional weitere Sicherheitseinrichtungen wie Überwachungseinrichtungen, Sicherheits-Steuerung für z.B. Zugangskontrolle, Türverriegelung, Löscheinrichtung

Es ergeben sich folgende Risiken beim Umgang mit Lithium-Ionen-Batterien in der Prüfeinrichtung [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]:

- Technische Fehler in der Prüfeinrichtung
- Hardware- oder Softwarefehler in den Batterieprüfgeräten können zu unerlaubten Betriebsparametern führen
- Menschliche Fehler
- Prüfsysteme bzw. Prüfabläufe sind frei programmierbar, Prüfparameter können falsch eingegeben werden und zum Durchgehen der Zelle führen
- Zell- und Modulfehler (Zellfehler sind quasi nicht durch äußere Messungen vorab detektierbar)
- Tritt ein Zellfehler auf und bewirkt z.B. einen Kurzschluss, so ist ein Durchgehen der Zelle und ein Brand mit großer Wahrscheinlichkeit nicht mehr zu vermeiden

Nach [Groiß, R., Jossen, A. /2010/] ist die schwierigste Aufgabe bei der Konzeption eines Sicherheitskonzepts die Balance zwischen Kosten und Nutzen der getroffenen Sicherheitsmaßnahmen festzulegen. Personenschäden sind in jedem Fall zu vermeiden.

Hierbei sind folgende Maßnahmen zur Vermeidung von Ereignissen zu treffen: [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]

- Passive Maßnahmen
    - nur geschultes Personal
    - geeigneter Arbeitsplatz
    - nicht unter Zeitdruck
    - geeignete isolierte Werkzeuge
    - eindeutige Kennzeichnung von Anschlüssen
    - feste Anschlüsse
    - sorgfältige Programmierung und Vorab-Simulation der Prüfabläufe und Prüfprogramme

Maßnahmen zur Schadensbegrenzung sind z.B.

- Räumliche Trennung
- Kapselung des Prüflings
- Kleine Kiste (z.B. Geldkassette)
- Klimakammer
- Container
- Brandgeschützter Raum

Dabei ist die maximal aus dem Prüfling freiwerdende Energie und Gasmenge zu berücksichtigen. Die Einhausung muss in der Lage sein, diese freiwerdende Energie aufzunehmen oder weiterzuleiten. Hierbei sind z.B. auch die Schmelztemperaturen der Materialien zur Beurteilung der Temperaturbeständigkeit der Gehäusematerialien z.B. einer Klimakammer zu beachten (z.B. Aluminium: 660°C, Eisen, Stahl: ca. 1.530°C, Quarzsand: 1.860°C).

Klimakammern sind in der Regel nicht in der Lage, einen höheren Innendruck auszuhalten. Daher muss auf jeden Fall die Möglichkeit eines Druckausgleichs (z.B. Berstscheibe, Überdruckklappe, Abluftstutzen) geschaffen werden einschließlich der sicheren Ableitung der entstehenden Gase. Eine Entlastung über die Tür der Kammer wird nicht empfohlen, da ein vor der Kammer stehender Mensch verletzt werden kann. Auf jeden Fall ist eine Fangeinrichtung anzubringen die verhindert, dass die Tür ganz aufschlagen kann. [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]

Weitere Maßnahmen sind nach [Groiß, R., Jossen, A. /2010/]:

- Zugangskontrolle
    - Nicht berechtigte Personen dürfen nicht in den Gefahrenbereich.
    - Der Gefahrenbereich wird abgeriegelt solange eine Prüfung läuft.
    - Permanent-Inertisierung des Prüfraums. Durch Inertisierung wird dem Prüfling Sauerstoff entzogen. Maximale Energieabgabe wird dadurch im Fehlerfall auf die Reaktion des Lithiums und der positiven Elektrode begrenzt. Der Elektrolyt und die negative Elektrode können ohne Sauerstoff nicht verbrennen.
- Aktive Maßnahmen
    - Brandmeldesystem mit verschiedenen Sensoren (Kohlenmonoxid-Sensor, Temperatursensor, Ionensensor, optischer Sensor mit Kopplung zur Alarmierung von Prüfstandbetreiber oder Feuerwehr
    - Evakuierungsmaßnahmen
    - Löscheinrichtung ggf. automatisch
        - Stickstoff oder Kohlendioxid sind aufgrund der geringen Temperaturabführung eher zur Spülung der Kammer als zum Löschen geeignet
        - Wasser hat sehr gute Kühlwirkung
          problematisch: Leitfähigkeit und elektrische Sicherheit, Bildung von Knallgas bei Verbindung mit Lithium, in Verbindung mit Leitsalz entsteht hochgiftige Flusssäure
        - Sand: relativ inert, hohe Wärmekapazität, Reservoir über dem Prüfling kann im Brandfall auf dem Prüfling entleert werden

Abbildung 5 und *Abbildung 6* zeigen Beispiele für einen Batterieprüf- und Lagerraum.

*Abbildung 5: B*eispiel für einen Lithium-Ionen-Batterie-Prüfraum mit Feuerwiderstand F90 bzw. REI 90 von innen und außen [Denios /2015/]

Abbildung 6: Beispiel für einen Lagerraum für Lithium-Ionen-Batterien mit Feuerwiderstand F90 bzw. REI 90 von innen und außen [Denios /2015/]

2.3.4. Möglichkeiten der Entladung von lithiumhaltigen Batterien vor dem Transport

Tabelle 2-20 zeigt eine Auswahl von Möglichkeiten zur Entladung von Lithium-Ionen-Batterien. Dies ist z.B. dann relevant, wenn gebrauchte oder beschädigte insbesondere größere Lithium-Ionen-Batterien sicher transportiert werden sollen.

Hierbei soll insbesondere darauf hingewiesen werden, dass z.B. die Batterien nach einem Unfall eines Elektrofahrzeuges auf der Straße nach derzeitigem Kenntnisstand üblicherweise nicht ausgebaut werden können.

Tabelle 2-20: Möglichkeiten der Entladung von Lithium-Ionen-Batterien.

Entladen der Batterie über mehrere Tage in einem Wasser-/Salzbad
• Nicht möglich bei einer im Fahrzeug eingebauten Batterie oder hermetisch dichten Modulen. • Nicht im geschlossenen Raum wegen Wasserstoff- (Knallgasexplosion) aufgrund von Elektrolysereaktionen. o Verwendung von Leitungswasser – Bildung von Wasserstoff [Gestis/2015/] : extrem entzündbares Gas, untere Explosionsgrenze: 4,0 Vol.-%, obere Explosionsgrenze: 77 Vol.-%, Dichte: 0,08409 kg/m³ (unter Normalbed.), Zündtemp.: 560°C – Wasserstoffblasen können evtl. verhindern, dass sich die Zellen vollständig entladen o Ggf. Zugabe von Kochsalz (Natriumchlorid, NaCl) als Elektrolyt. Bildung von Chlor aufgrund der Reaktion bei der Chloralkali-Elektrolyse: $2\ NaCl + 2\ H_20 \text{ -►} 2\ NaOH + Cl_2 + H_2$ – Chlor [Gestis/2015/]: brandfördernd, schwerer als Luft, Dichte: 3,2149 kg/m³, giftig, Reizwirkung auf Augen und Atemwege, Gefahr schwerer Lungenschädigung, AGW = 0,5 ppm (1,5 mg/m³), wassergefährdend WGK 2 o Alternativ: Verwendung von Natriumsulfat (Na_2SO_4) als Elektrolyt

Entladen der Batterie durch konventionellen (ohmschen) Lastwiderstand
• Nur bei noch intakten und zugänglichen Batterien, Batteriemodulen und Anschlusssteckern möglich. • Dauer der Entladung über mehrere Stunden (in Abhängigkeit vom Energieinhalt der Batterie) • Der Lastwiderstand kann sehr heiß werden.
Entladen der Batterie durch elektronische Lasten
• Während beim Belasten einer Stromquelle mit einem Festwiderstand immer nur ein bestimmter Laststrom bei einem bestimmten Widerstandswert eingestellt werden kann, ist die Besonderheit der elektronischen Last, dass der Laststrom in einem definierten Bereich einstellbar und elektronisch geregelt wird. • Nur bei noch intakten und zugänglichen Batterien, Batteriemodulen und Anschlusssteckern möglich • Dauer der Entladung über mehrere Stunden (in Abhängigkeit vom Energieinhalt der Batterie) bei gegenwärtig verfügbaren handelsüblichen elektronischen Lasten • Die Geräte sind üblicherweise über Lüfter luftgekühlt.

Bei einer zu schnellen Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie z.B. durch elektronische Lasten besteht ggf. die Gefahr, dass die Batterie überhitzen kann und unsicher wird. Das größte Problem dürfte aber sein, dass z.B. Autobatterien eine solche Entladung erlauben müssen. Das BMS dürfte bei den meisten Unfällen seine Schutzschalter innerhalb des Batteriegehäuses öffnen und ein externes Entladen dann gar nicht mehr ermöglichen. Eine Entladung wäre dann evtl. nur noch möglich, wenn in die Batteriesteuerung eingriffen wird. [Kaiser, J. - 2 /2015/]

Man erkennt hierbei unmittelbar die Problematik für Feuerwehreinsatz- und Rettungskräfte beim Einsatz an verunfallten Fahrzeugen mit Lithium-Ionen-Batterien.

2.3.5. Gefälschte Lithium-Ionen-Batterien und Ladegeräte

[Canon /2014/] führt auf seiner Internet-Seite einen Warnhinweis zu gefälschten Lithium-Ionen-Batterien und Ladegeräten auf. (siehe Tabelle 2-21)

Gefälschte Lithium-Ionen-Akkus und Akku-Ladegeräte werden oft im Internet angeboten. In vielen Fällen sind die Produkte nicht mit den entsprechen Sicherheitselementen gemäß den geltenden Qualitätsstandards der Original-Hersteller ausgerüstet. Aus diesem Grund kann es beim Gebrauch bzw. Laden zu verschiedenen Problemen kommen.

Tabelle 2-21: Warnhinweis zu gefälschten Lithium-Ionen-Batterien und Ladegeräten. [Canon /2014/]

„Die Warnung betrifft die folgenden Canon Produktgruppen:

- *Digitalkameras*
- *Digitale Spiegelreflexkameras*
- *Digitalcamcorder*

Wir möchten unsere Kunden nochmals eindringlich darauf hinweisen, dass gefälschte Lithium-Ionen-Akkus und Akku-Ladegeräte für Canon Digitalkameras, digitale Spiegelreflexkameras und Digitalcamcorder im Markt – vor allem in Internet-Auktionen – angeboten werden.

In vielen Fällen sind die Produkte nicht mit den entsprechenden Sicherheitselementen, gemäß den geltenden Qualitätsstandards, ausgerüstet. Aus diesem Grund kann es beim Gebrauch bzw. Laden zu verschiedenen Problemen kommen, zum Beispiel:

- *Produkt-Fehlfunktion*
- *Ungewöhnlich hohe Wärmeentwicklung*
- *Bersten und Auslaufen der Batterieflüssigkeit, Explosion oder Feuer*
- *Verletzungen (z.B. Verbrennungen) oder Erblinden*

Canon rät seinen Kunden ausdrücklich vom Erwerb (im Geschäft oder online) bzw. Gebrauch gefälschter Produkte ab.

Canon haftet nicht für Fehlfunktionen oder Unfälle, die durch den Gebrauch von nicht originalen (einschließlich gefälschter Produkte) Canon Lithium-Ionen-Akkus und Akku-Ladegeräten entstehen.“

3. Transport, Lagerung, Sammlung und Recycling von lithiumhaltigen Batterien

3.1. Transportvorschriften (Straßen-, Schienen-, Luft-, Seeverkehr, Binnenschifffahrt) - Klassifizierung von Lithium-Metall- sowie Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien

Nach [Korthauer, R. et al. /2013/] liegt die

Verantwortung bei der Beförderung von Gefahrgütern

bei den Unternehmern oder Inhabern eines Betriebes, die gefährliche Güter verpacken, verladen, versenden, entladen, empfangen oder auspacken sowie den Herstellern von hierzu vorgesehenen Verpackungen, Containern oder Fahrzeugen.

Die Transportvorbereitungen und der Transport sind ausschließlich von entsprechend geschulten Personen durchzuführen bzw. der Prozess muss durch entsprechende Experten oder qualifizierte Firmen begleitet werden [Korthauer, R. et al. /2013/].

Für jeden Verkehrsträger sind in der Regel gesonderte gefahrgutrechtliche Bestimmungen einzuhalten.

Tabelle 3-1 zeigt die Organisationen, die verkehrsträgerspezifische Gefahrgut-Vorschriften und Regelwerke erarbeiten. [Korthauer, R. et al. /2013/]

Die Grundlagen der Gefahrgutvorschriften werden in den [UN – Model Regulations /2013/] von einer internationalen Kommission (United Nations Economic Commission for Europe (UNECE)) erarbeitet und festgelegt.

Auf dieser Basis erfolgt die Umsetzung in die spezifischen Belange der Verkehrsträger (Straße, Schiene, Wasser, Luft) und in nationales Recht.

Tabelle 3-1: Verkehrsträgerspezifische Regelwerke für den Transport gefährlicher Güter [ADR /2015/, RID /2015/, ICAO/2015/, IATA - 1 /2015/], IMDG /2014/, ADN /2013/]

Verkehrsträger	**Organisation / Übereinkommen**	**Regelwerk**
Straßenverkehr	UN Economic Commission for Europe (UNECE)	Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route (ADR)
Schienenverkehr	Intergovernmental Organization for International Carriage by Rail (OTIF)	Regulations concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Rail (RID)
Luftverkehr	International Civil Aviation Organisation (ICAO) (Internationale Zivilluftfahrt-Organisation)	ICAO Technical Instructions (TI)
	International Air Transport Organisation (IATA) (Internationale Flugtransport Vereinigung)	IATA Dangerous Good Regulations (DGR) (Pendant der IATA zu ICAO TI)
Seeverkehr	International Maritime Organization (IMO)	International Maritime Dangerous Goods (IMDG)
Binnenschifffahrt	UN Economic Commission for Europe (UNECE)	Accord européen relative au transport international des marchandises Dangereuses par voices de Navigation interieures (ADN)

Die zuständige Behörde für den Transport in Deutschland ist die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM).

Bei dem Fachportal TES „Technische Sicherheit Gefahrgut-Umschließungen [BAM – TES /2015/] findet man ein Informations- und Serviceangebot zum Transport und Verpackung von Gefahrstoffen und Gefahrgütern.

Z.B. findet man hier die „Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter - Handbuch über Prüfungen und Kriterien“ [BAM-Prüfungen und Kriterien /2015/].

Nach den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter [UN – Model Regulations /2013/] (=> Orange Book) werden seit dem 1.1.2009

alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

als Gefahrgut der Klasse 9

(Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände)

eingestuft.

Abbildung 7 zeigt das Gefahrgutzeichen für die Gefahrgutklasse 9 „Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände“.

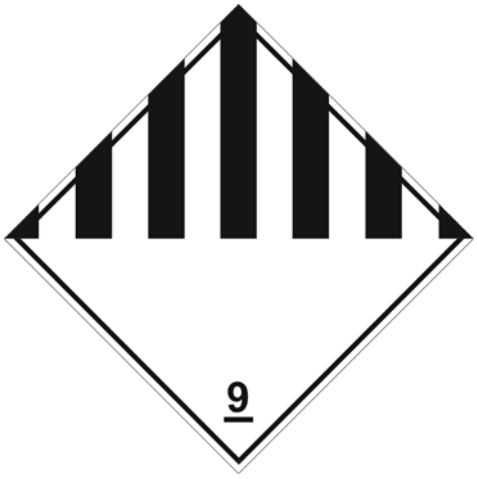


Abbildung 7: Gefahrgut-Transport von Lithium-Metall-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien - Gefahrgutklasse 9: Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände [UKBW /2013/]

Eine Voraussetzung für die Zulassung zum Transport von lithiumhaltigen Batterien ist der Nachweis der

Tests nach [UN - Tests and Criteria /2013/], Teil III, Abschnitt 38.3.

(siehe auch [BAM-Prüfungen und Kriterien /2015].

Auf diese Tests wird im Abschnitt 2.3.3 „Sicherheitstests für Lithium-Batterien“ näher eingegangen.

Nähere Einzelheiten z.B. zu den Pflichten des

- Auftraggebers
- Absenders
- Beförderers
- Empfängers
- Verladers
- Verpackers
- Befüllers

für den Transport findet man in der Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt). [GGVSEB /2015/]

Der Versender von Lithiumbatterien bzw. -zellen muss sich vorab im Klaren sein, durch welche Verkehrsträger seine Sendung befördert werden wird. [Amereller /2014/]

Nach [Amereller /2014/] besteht z.B. auch beim rein innerdeutschen Briefversand mit der Deutschen Post AG die Möglichkeit, dass die Sendung nicht nur auf der Straße, sondern auch in der Luft befördert wird. Die Deutsche Post AG betreibt nach kurzer Auszeit wieder ein Nachluftpostnetz, um eine Briefzustellung regelmäßig am nächsten Werktag nach Aufgabe gewährleisten zu können. Dabei werden Briefsendungen

jeweils nachts ab 24 Uhr von mehreren zentralen Flughäfen aus per Flugzeug quer durch Deutschland transportiert, so dass vom Versender zusätzlich zu den Vorschriften des ADR [ADR 2015 /2014/] auch die Vorgaben nach IATA-DGR 8 [IATA – 1 /2015/] bzw. ICAO-TI [ICAO /2015/] zu beachten sind. Hierbei muss der Versender dann sicherstellen, dass er in gefahrgutrechtlicher Hinsicht sowohl die Anforderungen für den Verkehrsträger Straße, als auch für den Verkehrsträger Luft ausreichend erfüllt [Amereller /2014/].

Nach [Amereller /2014/] droht bei einem Verstoß gegen gefahrgutrechtliche Vorschriften des Verkehrs- und Transportrechts eine wettbewerbsrechtliche Abmahnung. Die gefahrgutrechtlichen Vorschriften stellen Schutzvorschriften für den beteiligten Verbraucher dar und sollen diesem die notwendigen Informationen zur von der Sendung ausgehenden Gefahr liefern. Weiterhin verschafft sich ein Händler, der sich nicht an die einschlägigen Gefahrgutvorschriften hält, einen Wettbewerbsvorteil: Er hat weniger Aufwand beim Versandvorgang, muss weniger Geld für Verpackungsmaterial ausgeben und kann die Waren somit insgesamt zu günstigeren Versandkonditionen anbieten. Es ist daher wichtig, die diesbezüglichen Gefahrgutvorschriften, insbesondere auch die zahlreichen Freistellungsvorschriften zu kennen und sich mit deren Einhaltung umfassend auseinanderzusetzen. [Amereller /2014/]

In [Korthauer, R. et al. /2013/] geht Michels, L. ebenfalls auf den Transport von Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien ein. Der kommerzielle Transport von Lithiumbatterien unterliegt in jedem Fall dem Gefahrgutrecht und auch dann wenn gewisse Freistellungen vorliegen.

Lithium-Metall- sowie Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien werden nach Tabelle 3-2 wie folgt klassifiziert:

Tabelle 3-2: UN Gefahrgutvorschriften für Lithiumbatterien [UN – Model Regulations /2013/].

UN 3480	Lithium-Ionen-Batterien (incl. Lithium-Ionen-Polymer-Batterien)
UN 3481	Lithium-Ionen-Batterien (incl. Lithium-Ionen-Polymer-Batterien) in den Geräten eingebaut
UN 3481	Lithium-Ionen-Batterien (incl. Lithium-Ionen-Polymer-Batterien) den Geräten beigefügt (nicht eingebaut)
UN 3090	Lithium-Metall-Batterien (incl. Lithiumlegierung-Batterien)
UN 3091	Lithium-Metall-Batterien (incl. Lithiumlegierung-Batterien) in den Geräten eingebaut
UN 3091	Lithium-Metall-Batterien (incl. Lithiumlegierung-Batterien) den Geräten beigefügt (nicht eingebaut)

Fahrzeuge nach den UN Vorschriften UN 3166 und UN 3171
mit eingebauten lithiumhaltigen Batterien fallen unter Gefahrgut der Klasse 9
unterliegen jedoch nicht den Vorschriften des ADR für die Straße
(siehe Tabelle 3-3).

Auf die ADR-Richtlinien wird in Abschnitt 3.1.1 näher eingegangen.

Tabelle 3-3: Fahrzeuge nach UN 3166 und UN 3171 [UN – Model Regulations /2013/, ADR 2015 /2014/]

UN 3166	Fahrzeuge mit Antrieb durch entzündbares Gas oder entzündbare Flüssigkeit (incl. Hybrid-Fahrzeuge mit Lithium-Ionen-Batterien, Zünd-schlüssel mit Lithium-Metall-Batterien)
UN 3171	Batteriebetriebene Fahrzeuge oder batteriebetriebene Geräte • z.B. auch E- Bike mit eingebautem Akku • aber nicht E-Bike mit zusätzlich in einem Karton beigefügten Akku (dann gilt UN 3481, nicht freigestellt nach ADR)

Für den Transport von Elektrofahrzeugen sei hier auf Abschnitt 4.1.3 Unfallhilfe, Bergen und Transport von beschädigten Fahrzeugen mit Hochvolt-Systemen verwiesen, in dem diese Thematik behandelt wird.

3.1.1. ADR-Richtlinien - Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien auf der Straße

Beispielhaft wird nachfolgend näher auf den Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien auf der Straße entsprechend dem Europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter

ADR

(Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route)

eingegangen. [ADR 2015 /2014/]

Die ADR-Richtlinien gehen weitgehend konform mit den Model Regulations der UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods der Vereinten Nationen [UN – Model Regulations /2013/]**.**

Die Richtlinien ADR 2013 waren nach [ADR 2015 /2014/] durch eine 6-monatige Übergangsfrist bis zum 30.06.2015 gültig.

Die aktuellen Richtlinien ADR 2015 sind ab 1.1.2015 gültig. [ADR 2015 /2014/]

Tabelle 3-4 zeigt die wesentlichen Sondervorschriften, Verpackungsvorschriften und multilateralen Vereinbarungen für lithiumhaltige Batterien nach [ADR 2015 /2014/]. Der wesentliche Inhalt dieser Vorschriften wird auszugsweise in der Tabelle kurz dargestellt.

Multilaterale Vereinbarungen regeln Besonderheiten bei Gefahrguttransporten zwischen den Vertragsstaaten des ADR [ADR 2015 /2014/].

Die GGVSEB-Durchführungsrichtlinie [RSEB /2013/] enthält eine Aufzählung der aktuellen Vertragsstaaten.

Tabelle 3-4: Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Sondervorschriften, Verpackungsanweisungen und multilaterale Vereinbarungen [ADR 2015 /2014/].

Sondervorschriften	**Inhalt** (Auszug)
SV 188	Die zur Beförderung aufgegebenen Zellen und Batterien unterliegen nicht den übrigen Vorschriften des ADR, wenn bestimmte Bedingungen z.B. bzgl. de Lithiumgehalts bei Lithium-Metall-Batterien oder Energieinhalt bei Lithium-Ionen-Batterien erfüllt sind. z.B. • Zelle mit Lithiummetall oder Lithiumlegierung mit höchstens 1 g Lithium • Zelle mit Lithium-Ionen mit Nennenergie von höchstens 20 Wh, Batterie höchstens 2 g Lithium Gesamtmenge, Lithium-Ionen-Batterie höchstens 100 Wh • Innenverpackungen müssen Zelle oder Batterie vollständig einschließen • Schutz gegen Kurzschluss • Innenverpackungen müssen in starken Außenverpackungen verpackt sein
SV 230	Anforderungen an Bau- und Prüfvorschriften für Zellen und Batterien, wenn Sie den Vorschriften 2.2.9.1.7 (ADR Volume I) entsprechen, z.B. Nachweis der Tests nach [UN - Tests and Criteria /2013/], Teil III, Abschnitt 38.3. • Alle Zellen und Batterien sind mit einer Schutzeinrichtung gegen inneren Überdruck zu versehen oder so ausgelegt sein, dass ein Gewaltbruch unter normalen Beförderungsbedingungen verhindert wird. • Alle Zellen und Batterien müssen mit einer wirksamen Vorrichtung zur Verhinderung äußerer Kurzschlüsse ausgerüstet sein. • Alle Batterien mit mehreren Zellen oder mit Zellen in Parallelschaltung sind mit wirksamen Einrichtungen auszurüsten, die einen gefährlichen Rückstrom verhindern (z.B. Dioden, Sicherungen, usw.). • Zellen und Batterien sind gemäß einem Qualitätssicherungsprogramm hergestellt.

SV 310	Die Prüfvorschriften nach Abschnitt 38.3. gelten nicht für Produktionsserien von höchstens 100 Zellen und Batterien und Prototypen, wenn sich die Zellen und Batterien in einer Außenverpackung der Verpackungsgruppe I (hohe Gefahr) befinden und jede Zelle und jede Batterie einzeln einer Innenverpackung und mit nicht brennbarem und nicht leitfähigem Polstermaterial umgeben ist.
SV 348	Batterien, die nach dem 31. Dezember 2011 hergestellt werden, müssen auf dem Außengehäuse mit der Nennenergie in Wattstunden gekennzeichnet sein.
SV 360	Fahrzeuge, die nur durch Lithium-Metall- oder Lithium-Ionen-Batterien angetrieben werden, müssen der Eintragung UN 3171 Batteriebetriebenes Fahrzeug zugeordnet werden.
SV 636	Bei der Beförderung bis zur Zwischenverarbeitungsstelle unterliegen gebrauchte Lithiumzellen und -batterien mit einer Bruttomasse von jeweils höchstens 500 g oder Lithium-Ionen-Zellen mit höchstens 20 Wh, -Batterien mit höchstens 100 Wh, Lithium-Metall-Zellen mit höchstens 1 g Lithium oder –Batterien mit Gesamtmenge mit höchstens 2 g Lithium, die lose oder in Ausrüstungen zur Entsorgung gesammelt und zur Beförderung aufgegeben werden, auch zusammen mit anderen gebrauchten Zellen oder Batterien, die kein Lithium enthalten, unter bestimmtem Bedingungen nicht den übrigen Vorschriften des ADR wenn die Vorschriften der Verpackungsanweisung P909 beachtet werden, Gesamtmenge je Beförderungseinheit höchstens 333 kg, Kennzeichnung: LITHIUMBATTERIEN ZUR ENTSORGUNG bzw. LITHIUMBATTERIEN ZUM RECYCLING

SV376	Lithium-Ionen-Zellen oder –Batterien und Lithium-Metall-Zellen oder –Batterien, bei denen festgestellt wurde, dass sie so beschädigt oder defekt sind, dass sie nicht mehr dem nach den anwendbaren Vorschriften des Handbuchs Prüfungen und Kriterien geprüften Typ entsprechen. Unterscheidung zwischen: • Defekte Batterien, von denen voraussichtlich keine Gefahr während der Beförderung ausgeht. o Transport nach neuer Verpackungsanweisung P908 o Versandstücke Kennzeichnung mit Aufschrift: „BESCHÄDIGTE / DEFEKTE LITHIUM-IONEN-BATTERIEN“ bzw. „BESCHÄDIGTE / DEFEKTE LITHIUM-METALL-BATTERIEN • Defekte Batterien, die unter normalen Beförderungsbedingungen zu einer schnellen Zerlegung, gefährlichen Reaktion, Flammenbildung, gefährlichen Wärmeentwicklung oder einem gefährlichen Ausstoß giftiger, ätzender oder entzündbarer Gase oder Dämpfe neigen. o Transport nur unter festgelegten Bedingungen der zuständigen Behörde (in Deutschland: BAM) o Sondervorschrift wurde bisher schon umgesetzt in der multilateralen Vereinbarung M 259
SV 377	Neue Sondervorschrift mit Bedingungen für den Transport gebrauchter, nicht defekter Lithiumbatterien in Verbindung mit der neuen Verpackungsanweisung P909. Kennzeichnung: LITHIUMBATTERIEN ZUR ENTSORGUNG bzw. LITHIUMBATTERIEN ZUM RECYCLING
Verpackungsvorschriften	
P 903	Verpackungsvorschrift gilt für neue Lithium-Batterien.
P 908	Diese Anweisung gilt für **beschädigte oder defekte** Lithium-Ionen-Zellen und -Batterien sowie beschädigte oder defekte Lithium-Metall-Zellen und -Batterien der UN-Nummern 3090, 3091, 3480 und 3481, auch wenn sie in Ausrüstungen enthalten sind.
P 909	Diese Anweisung gilt für die UN-Nummern 3090, 3091, 3480 und 3481, die zur **Entsorgung oder zum Recycling** befördert werden und die mit oder ohne andere Batterien verpackt sind, die keine Lithiumbatterien sind.

Multilaterale Vereinbarungen	
M228 (Ablaufdatum 26.12.15)	Beförderung von Prototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen (UN 3480)
M259 (Ablaufdatum 26.12.14)	Beförderung beschädigter oder defekter Lithium-Zellen oder –batterien (UN 3090, 3091, 3480, 3481)
M272 (Ablaufdatum 30.06.15)	Beförderung von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Zellen und –Batterien oder Ausrüstungen, die solche Zellen und Batterien enthalten, zur Entsorgung oder zum Recycling gemäß Sondervorschrift 636

Abbildung 8 zeigt die Kennzeichnung bzw. Warnhinweis eines Versandstückes mit Lithium-Ionen-Batterien gemäß SV 188. [ADR2015 /2014/]

	Transportdokument [ADR]: allg. Warnhinweis (Sprache: variabel formlos, z.B. Lieferschein) „Lieferung enthält Lithium-Ionen-Batterien, Beförderung nach SV 188. Packstück sorgsam behandeln, bei Beschädigung besteht Entzündungsgefahr. Wird das Packstück beschädigt, muss es isoliert, überprüft und neu verpackt werden. Weitere Informationen unter... (Tel.-Nummer)

Abbildung 8: Kennzeichnung eines Versandstückes für Lithium-Ionen-Batterien gemäß SV 188 [ADR2015 /2014/]

Beispielhaft wird nachfolgend detailliert der Inhalt der Multilateralen Vereinbarung M 228 zur Beförderung von Prototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen (UN 3480) wiedergegeben um die inhaltliche Komplexität solcher Richtlinien aufzuzeigen. (siehe Tabelle 3-5)

Tabelle 3-5: Multilaterale Vereinbarung M 228 des ADR über die Beförderung von Prototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen (UN 3480) [BMVI – M 228 /2015/]

Multilaterale Vereinbarung M 228

nach Abschnitt 1.5.1 des ADR über die Beförderung von Prototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen (UN 3480)

(1) Abweichend von den Bestimmungen der Sondervorschrift 310 in Kapitel 3.3 des ADR könnenPrototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen aus der Vorproduktion, die nicht entsprechend des Handbuchs Prüfungen und Kriterien, Unterabschnitt 38.3 geprüft wurden und deren Bruttomasse gemäß dem nachfolgenden Absatz (2) 100 kg übersteigt, in stabilen Verpackungen, die nicht nach Kapitel 6.1 zugelassen wurden, befördert werden, wenn diese Verpackungen den Anforderungen des nachfolgenden Absatzes (3) entsprechen.

(2) Bauart der Batterie-Baugruppe:

- Die einzelnen Zellen- oder Batteriemodule sind in eine robuste und isolierende Struktur eingebaut, die sie mechanisch schützt und so in dieser Struktur befestigt, dass jede Bewegung verhindert wird.
- Jedes Modul muss in einem Behälter oder einer stabilen Außenhülle aus Metall oder Verbundmaterial gleichwertiger Stabilität mit vollwandigen Seitenflächen, deren Festigkeit und Bauart für die vorgesehene Nutzung geeignet ist und der Masse der eingefügten Elemente entspricht, befestigt und starr gehalten werden.

(3) Die Verpackung muss den folgenden Anforderungen genügen:

(a) Wenn die Batterie-Baugruppe für eine **aufrechte Beförderung** bestimmt ist:

- Die Batterie-Baugruppe ist in eine Innenverpackung, bestehend aus einem aluminierten, thermoversiegelten Kunststoffbeutel eingesetzt, die mit ausreichend nicht brennbaren, absorbierenden Polstermaterial umgeben ist, um jedes unbeabsichtigte Auslaufen aus der Verpackung zu verhindern;
- Die Batterie-Baugruppe ist mit Hilfe von Dämpfungseinheiten, die geeignet sind, Stöße und Vibrationen zu minimieren, auf einer Palette befestigt.

Diese Einheit muss gehoben, gehandhabt und bis zum Kipppunkt geneigt werden können, ohne dabei zu Bruch zu gehen.

- Die Palette bildet den Boden der Außenverpackung bestehend aus einem stabilen Behälter aus Sperrholz, Kunststoff oder Metall, der jeweils den Baubestimmungen nach 6.1.4.10, 6.1.4.13 oder 6.1.4.14 ADR entspricht.
- Zwischen der Innenverpackung und der Außenverpackung ist ein nicht brennbares Isoliermaterial mit einer Mindestdicke von 40 mm fest an den Wänden der Außenverpackung angebracht.
- Die Außenverpackung ist mit Ausrichtungspfeilen entsprechend Unterabschnitt 5.2.1.9 ADR versehen.

(b) Wenn die Batterie-Baugruppe für eine **liegende Beförderung** bestimmt ist:

- Die Batterie-Baugruppe ist in eine Innenverpackung eingesetzt, die aus einem aluminierten, thermoversiegelten Kunststoffbeutel besteht.
- Die Batterie-Baugruppe und ihr Beutel sind in einen stabilen Behälter aus Sperrholz, Kunststoff oder Metall, der jeweils den Baubestimmungen nach 6.1.4.10, 6.1.4.13 oder 6.1.3.14 ADR entspricht, so eingesetzt, dass jede Bewegung innerhalb der Verpackung verhindert wird und von ausreichend nicht brennbaren, absorbierenden Polstermaterial umgeben, sodass jedes unbeabsichtigte Auslaufen aus der Verpackung verhindert wird.
- Der Behälter mit der Batterie-Baugruppe wird in eine stabile Außenverpackung aus Sperrholz, Kunststoff oder Metall, die jeweils den Baubestimmungen nach 6.1.4.10, 6.1.4.13 oder 6.1.4.14 ADR entspricht, eingesetzt. Der Behälter wird von der Verpackung durch ihn umgebende Dämpfungselemente zur Minimierung der Wirkung von Stößen und Vibrationen getrennt.
- Zwischen der Innenverpackung und der Außenverpackung ist ein nicht brennbares Isoliermaterial eingefügt.

(4) Für die Zwecke dieser Vereinbarung bezieht sich der Begriff "nicht brennbar" auf eine einschlägige Definition, die vom Land der Verpackung anerkannt wurde (z.B. in der Europäischen Union die Norm EN 135011).

(5) Alle anderen ADR-Vorschriften hinsichtlich der Beförderung von Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) sind anwendbar.

(6) Diese Vereinbarung gilt bis zum 26. Dezember 2015 für Beförderungen zwischen ADR-Vertragsparteien, die diese Vereinbarung unterzeichnet haben, es sei denn, die Vereinbarung wird vor diesem Zeitpunkt von mindestens einem der Unterzeichner widerrufen. In diesem Fall gilt die Vereinbarung bis zum Ablauf der genannten Frist nur für Beförderungen zwischen ADR-Vertragsparteien, die die Vereinbarung unterzeichnet und nicht widerrufen haben, auf deren Hoheitsgebieten.

3.1.2. IATA - DGR - Richtlinien - Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien im Luftverkehr

An dieser Stelle soll auf die ebenfalls sehr umfangreichen Transport- und Verpackungsbestimmungen der IATA - Dangerous Goods Regulations (DGR) für den Transport von Lithium-Ionen- und Lithium-Metall-Batterien im Luftverkehr hingewiesen werden. (siehe z.B. [IATA – 1 /2015/, IATA 2 /2015/, IATA – 3 /2015/, IATA – 4 /2015/]

Im Unterschied z.B. zu den ADR-Richtlinien für die Straße [ADR /2015/] gibt es hier z.B. komplizierte Zusatzbestimmungen bzw. Abweichungen nicht nur bei den einzelnen Staaten sondern auch bei den verschiedenen Luftfahrtunternehmen.

Als Beispiel seien hier Bedingungen der Air France aufgeführt [IATA – 5 /2015/]:

„Lithium-Metall-Zellen und -Batterien, UN 3090, sind als Fracht auf reinen Air France Frachtflugzeugen VERBOTEN. Dies gilt für Teil I (IA und IB) der Verpackungsanweisung 968, einschließlich solcher, die mit Genehmigung der zuständigen Behörde nach Sonderbestimmung A88 oder A99 versandt werden.

Dieses Verbot gilt nicht für Lithium-Metall-Zellen und -Batterien, UN 3090:

- *versandt in Übereinstimmung mit Teil II der VA 968.*
- *abgedeckt durch die Bestimmungen für gefährliche Güter, die durch Passagiere und Besatzungsmitglieder befördert werden (siehe Tabelle 2.3.A).*
- *übergeben als Air France Dienstfracht (COMAT).“*

Für den Transport von Lithium-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien im Gepäck findet man bei Air France z.B. folgende Angaben in Tabelle 3-6 [Air France /2015/].

Tabelle 3-6: Transport von Lithium-Ionen-Batterien im Gepäck [Air France /2015/].

Leistung (Wh)	Beispiel	Konfiguration	Handgepäck	Aufgegebenes Gepäck
≤ 100 Wh	Elektronische Gebrauchsgüter mit kleinen Lithiumbatterien oder Akkus: Audio-Player, Taschenrechner, Kameras, Fotoapparate, Handys, Laptops, Tablets, kleine tragbare Elektrowerkzeuge u. ä.	Im Gerät befindliche Batterien/Akkus	JA empfehlenswert	JA Mitnahme wird toleriert
		Ersatzbatterien/Ersatzakkus*	JA angemessene Menge für den persönlichen Gebrauch	NEIN
> 100 Wh und ≤ 160 Wh	Elektronische Geräte für den professionellen Gebrauch mit Lithium-Akkus mittlerer Leistungsfähigkeit: Videokameras, große tragbare Elektrowerkzeuge u. ä.	Im Gerät befindliche Akkus	JA empfehlenswert	JA Mitnahme wird toleriert
		Ersatzakkus*	JA maximal 2 pro Person	NEIN
> 160 Wh	Große Batterien für Industriegeräte, Fahrzeuge, Mobilitätshilfen u. ä.	MITNAHME IM GEPÄCK VERBOTEN BEFÖRDERUNG AUSSCHLIEßLICH ALS FRACHTGUT		

Akkus für Faltrollstühle mit einer Leistung von über 300 Wh dürfen nicht in die Kabine mitgenommen werden.

Bei der Lufthansa gibt es bzgl. des Transportes von Lithium-Ionen-Akkus im Handgepäck folgende Anweisung [Lufthansa /2015/]:

„Nicht im Frachtraum, sondern nur in der Kabine dürfen folgende Gegenstände transportiert werden: Treibstoffzellsysteme und Ersatztreibstoffpatrone, tragbare Sauerstoffkonzentratoren, Sicherheitszündhölzer und Feuerzeuge sowie Ersatz-Batterien (Lithium-Metall, Lithium-Ionen) und elektronische Zigaretten.“

3.2. Lagerung von lithiumhaltigen Batterien

Es sind gegenwärtig nur wenige Untersuchungen zur Brandbekämpfung in einem Lager, das Lithium-Metall-Batterien und Lithium-Ionen-Batterien als Halbfertig- oder Fertigprodukte enthält bekannt.

[Ditch, B., de Vries, J. /2013/] berichten über Versuche in einem Hochregallager mit in Kartons verpackten Lithium-Ionen Batterien des Industrieversicherer FM. Tabelle 3-7 zeigt stichpunktartig die durchgeführten Untersuchungen.

Tabelle 3-7: Versuche in einem Hochregallager mit in Kartons verpackten Lithium-Ionen-Batterien [Ditch, B., de Vries, J. /2013/]

Erste Versuchsserie: Untersuchung der Zündeigenschaften von Lithium-Ionen-Batterien
• 2 Regale mit jeweils 3 Ebenen, Länge: 2,4 m, Breite: 1,2 m, Höhe: 4,3 m, Deckenhöhe: 9,1 m • Verwendete Lithium-Ionen-Batterien: Rundzellen Typ 18650 (Kathode: Lithiumcobaltoxid), Elektrowerkzeug-Batteriepacks (Kathode: Lithium-Nickel-Mangan-cobaltoxid) und Polymerzellen (Pouch-Zellen, Kathode: Lithiumcobaltoxid) • Lagerbestückung: Wellpappe-Kartons mit Batteriebestückung auf Holzpaletten jeweils nur links und rechts des Spaltes zwischen den Regalen über der Zündquelle, restliche Bestückung: Kartons mit nicht brennbarem Inhalt • Zündquelle: Propangasringbrenner, Position: Zwischen den Regalen in Höhe Palette der 2. Ebene • Grenztemperatur im Innern der Lagergüter ab der Versagen ein Versagen der Batterien angenommen wird: 180°C (Oxidationstemperatur des Elektrolyten und Thermal Runaway) • Maximaler konvektiver Wärmestrom: ca. 3,5 MW • **Ergebnis: Die Lithium-Ionen-Batterien waren nach ca. 5 Minuten am Brandgeschehen beteiligt. Die brandbestimmenden Faktoren waren die Verpackung und die Kunststoffteile der Batterien.**

Zweite Versuchsserie: Untersuchung der Zündeigenschaften im Lager ohne Lithium-Ionen-Batterien

- Regallager: Länge: 4,9 m, Breite: 2,3 m, Höhe: 4,6 m, Deckenhöhe: 9,1 m und 7,6 m
- Brandlast bestand nur aus Wellpappkartons mit nicht expandiertem Kunststoff ohne Lithium-Ionen-Batterien
- Zündquelle: 2 FM Standard-Zünder: Zylinderförmig gewickelte (76 mm * 76 mm) und mit Benzin (118 ml) getränkte Baumwolle in Plastiktüte, Propanbrenner
- Sprinkler: Nennauslösetemperatur (Schmelzlot): 74°C
- 1. Vers.: K-Faktor: 360, 0,46 m unterhalb der Decke, 1,7 bar, 477 l/min je Sprinkler, Wasserbeaufschlagung: 51 mm/min
- 2. Vers.: K-Faktor: 454, 0,36 m unterhalb der Decke, 5,2 bar, 454 l/min je Sprinkler, Wasserbeaufschlagung: 49 mm/min
- Auslösung der Sprinkler und Brandausbreitung
  - 1. Vers.: 2 Sprinkler nach 1:48 min bzw. 2:01 min: Brandausbreitung konnte gestoppt werden. Schadensausmaß um die Zündquelle sowie Temperatur in den Kartons überschritten jedoch die Grenzwerte (> 538°C für 5 min in den Kartons – hier Batteriebrand nach 1. Testreihe)
  - 2. Vers.: 4 Sprinkler nach 1:38 min bis 1:41 min, Brandausbreitung kleiner als bei 1. Vers., jedoch permanent Flammen, Grenztemperatur in Kartons ebenfalls überschritten ((> 538°C für 5 min in den Kartons)
- **Ergebnis: Ohne Versuche mit richtigen Lithium-Ionen-Batterien kann der wirksame Schutz durch die Sprinkleranlage nicht bewertet werden.**

Nachfolgend werden einige Problematiken und Fragestellungen im Zusammenhang mit der Lagerung von lithiumhaltigen Batterien aufgeführt.

In einem Lager mit Lithium-Ionen-Batterien ist nach Angaben eines Herstellers von Lithium-Ionen-Batterien im persönlichen Gespräch mit dem Autor dieses Forschungsberichtes im Brandfall ohne Fremdeinwirkung von außen durch eingebrachte Zündquellen bei Lithium-Ionen-Batterien zunächst mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einem Schwelbrand mit geringer Energiefreisetzung und Thermik auszugehen. Belastbare Aussagen zur Zeitschiene/ Dynamik der Aufheizung bis zum möglicherweise offenen Flammenbrand sind hierbei ein wesentliches Beurteilungskriterium zur Abschätzung der weiteren Brandausbreitung.

Zumindest in der Anfangsphase der Produktion ist mit einer hohen Anzahl von schadhaften Zellen zu rechnen.

Die Analyse von Rückständen bei einem Kurzschlusstest bei einer Lithium-Ionen-Batterie an der FFB durch ein akkreditiertes chemisches Labor an der FFB haben gezeigt (siehe Abschnitt 6.1.3), dass beim Versagen der Batterien u. a. krebserregende polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Fluorwasserstoff sowie Schwermetallablagerungen entstehen. Dies wird durch die Aussage von [Kaiser, J. et al. /2015/] bestätigt. Im Hinblick auf die gesundheitlich unbedenkliche Weiterverwendung eines durch Brandgeschehen vermutlich auch geringen Ausmaßes kontaminierten Lagergebäudes ist daher besonderes Augenmerk zu legen.

Zum Schutz des Lagers sind z.B. Gaslöschanlagen und Sauerstoffreduktionsanlagen im Hinblick darauf zu beurteilen, da diese keine Schwelbrände mit niedrigem Sauerstoff-/Luftbedarf sondern nur Flammenbrände bekämpfen können. Hierbei ist zu untersuchen, wie sich die Unterdrückung des Flammenbrandes von austretendem Elektrolyt auf die thermische Belastung benachbarter Zellen bzw. Batterien oder Entzündung benachbarter Brandlast auswirkt.

Der Einsatz des Löschmittel Wassers ggf. unter Verwendung von Zusätzen ist nach Angaben von Herstellern von Lithium-Ionen-Batterien geeignet (siehe Tabelle 5-2).

Zum Schutz eines Lagers ist ein Schutz durch Deckensprühdüsen/ Deckensprühköpfe oder Deckensprinkler aufgrund der vorgesehenen Ladungsträger mit relativ dichter Anordnung nur bedingt möglich, da diese keine ausreichende Wasserbeaufschlagung in den verdeckten Bereichen im Lager gewährleisten.

Bei einer Löschanlage müssen möglichst kleine Löschsektionen gebildet werden, die eine zielgenaue Brandbekämpfung zur Verringerung von Wasserschäden ermöglichen.

Nach derzeitiger Einschätzung können für detailliertere Aussagen hierzu nur Versuche im Realmaßstab weiterhelfen, um belastbare Aussagen zur Löscheffektivität und erforderlichen Löschwasserrückhaltung machen zu können.

Aufgrund des vorgenannten Sachverhalts ist eine genaue örtliche Detektion des Brandes im Lager erforderlich, um eine zielgenaue Vorortbrandbekämpfung z.B. durch eine schnelle Werkfeuerwehr (zur Steuerung einer halbstationären Löschanlage in der Anfangsphase) oder automatisch einleiten zu können.

Die zielgenaue Branddetektion wird durch die Ventilationsbedingungen im Lager, z.B. auch das Fahren von Regalbediengeräten erschwert.

Folgende Brandmeldetechniken sind denkbar, die Wirksamkeit ist allerdings im realen Fall anhand von Versuchen zu überprüfen:

- **Thermische Glasfassauslöseelemente**, wie sie z.B. in Sprinklern eingesetzt werden sind nicht geeignet, einen Schwelbrand im Lager frühzeitig zu detektieren. Bei thermischen Auslöseelementen ist es erforderlich, dass ein ausreichend großer Temperaturanstieg verbunden mit einer entsprechenden Luft-/ Brandgasströmung am Auslöseelement vorhanden ist. Problematisch sind Brände mit viel Rauch und geringer Wärmeentwicklung. Das Auslöseverhalten wird begünstigt, wenn sich die Auslöseelemente in einer Stauströmung befinden. Wenn Rauch nur nahe beim Element vorbeiströmt und dieses nicht einhüllt, ergibt sich eine erhebliche Auslöseverzögerung mit der möglichen Folge, dass der Brand so weit anwächst, dass die Löschanlage nicht mehr effektiv löschen kann.

- **Thermomelder** sind aufgrund des Risikos ebenfalls wie Glasfassauslöseelemente für den vorliegenden Einsatzfall für die Detektion von Schwelbränden ebenfalls zu langsam.
- **Rauchansaugsystem (RAS)**
- **Brandgasmelder** (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder spezifische Komponenten wie z.B. bestimmte Lösungsmittel oder Fluorwasserstoff)
- **FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) -Messtechnik**
- **Gassensoren** (siehe auch Forschungsberichte der FFB zu „Karlsruher Mikronase KAMINA“, http://www.ffb.kit.edu/477.php)
- **Videoüberwachung / Wärmebildkamera** stationär im Lager an mehreren Positionen.
- **Branddetektion auf den Lagerbediengeräten durch mitfahrende Kamera:** Es muss gewährleistet sein, dass sämtliche Bereiche des Lagers in kurzen Zeitabständen abgefahren werden.

Zur Beurteilung der Branddetektion sind zum einen die Zersetzungsprodukte bei verschiedenen Schadenszenarien zu analysieren und die Detektion in Abhängigkeit von den Lüftungsbedingungen im Lager entsprechend anzupassen.

Im Schadenfall sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Es entstehen bei angenommen langsamer Entwicklung des Schadensszenarios Kaltrauch und Zersetzungsgase, die schwerer als Luft sind (z.B. Elektrolyt- und Lösemitteldämpfe, Chlorwasserstoff aus PVC-Leitungen, Kohlendioxid).
- Es entsteht Brandrauch mit Komponenten, die leichter als Luft sind (z.B. Kohlenmonoxid, Fluorwasserstoff).

Hierdurch ergeben sich zum einen spezielle Anforderungen an die Brandmeldetechnik. Es muss sowohl im oberen Bereich als auch im unteren Bereich des Lagers detektiert werden. Zur sicheren Branddetektion ist eine Detektion über der Höhe und Fläche des Lagers erforderlich.

Ggf. sind zusätzlich RAS oder Kanalmelder in den Lüftungskanälen für die Abluft vorzusehen.

Weiterhin ergeben sich, durch die gegenüber Luft unterschiedlich spezifisch schweren Bestandteile besondere Anforderungen an die Lüftungstechnik: Bei spezifisch schweren Gasen muss im Bodenbereich des Lagers, mit Zuluft von oben, und bei spezifisch leichten Gasen muss im Dachbereich, mit Zuluft von unten, abgesaugt werden. Die Abluft/Zuluft muss umschaltbar sein.

Problematisch ist, dass nicht am Entstehungsort direkt abgesaugt werden kann sondern ggf. nur im Boden- oder im Dachbereich. Hierdurch werden die Schadstoffe ungünstigsten Falls durch das gesamte Lager mit entsprechenden Ablagerungen und Kontaminationen gesaugt.

Durch eine entsprechende Bildung von Brandabschnitten kann dieses Risiko verringert werden.

Wie bereits erwähnt, ist zumindest in der Anfangsphase der Produktion mit einer großen Anzahl von defekten Zellen zu rechnen. Werden diese Zellen nicht hinreichend schnell (zur Ungewissheit über die Dynamik des Schadensablaufes siehe oben) aus dem Lager entfernt, ist mit einer großflächigen Kontamination des Lagers mit entsprechenden Betriebsausfallzeiten zu rechnen. Nur eine schnelle Entfernung von schadhaften und ggf. brennenden Zellen aus dem Regal in gesicherte Bereiche kann eine Kontamination der übrigen Lagerbestände verringern.

Der Transport von brennenden Zellen mit den Lagerbediengeräten in gesicherte Bereiche führt ggf. zu einer weiteren Verwirbelung und Verteilung korrosiver und toxischer Produkte im Lager.

Hierbei ist auch ganz entscheidend, wie viele Zellen an unterschiedlichen Stellen im Lager (ggf. weit voneinander entfernt) gleichzeitig betroffen sein können.

Eine Fragestellung ist hierbei auch die Zeitschiene, wie sich ein Schadensereignis auf Nachbarzellen ausbreitet.

In Abhängigkeit von der Anzahl der defekten Zellen ist eine ausreichende Kapazität zur Auslagerung in sichere Bereiche vorzusehen. Dies hat u.U. auch Auswirkungen

auf die Planung / Anordnung von Erweiterungsmodulen für ein Lager, wobei die erforderliche Größe für die Auslagerungsbereiche flexibel den Erkenntnissen aus dem Betrieb der Gesamtanlage nachgeführt werden muss.

Hier ist, falls möglich, über eine durchgängige Überwachung der Einzelzellen im Lager nachzudenken, um bereits im Frühstadium einen Defekt zu erkennen, bevor größere Mengen an Schadstoffen entstehen.

Bei den Erweiterungsmöglichkeiten von Lägern sind diese Bereiche bzgl. ihrer Wirksamkeit der Auslagerungs- und Dekontaminierungsbereiche sowie des anlagentechnischen Brandschutzes (Brandmelde- und Löschtechnik, Lüftungstechnik) zu überprüfen bzw. anzupassen. Welchen Einfluss hat z.B. die Verlängerung des Lagers auf die schnelle Auslagerung von schadhaften Zellen?

Bzgl. dem Niederschlagen von Gasen und Dämpfen durch z.B. Sprüh- oder Wassernebel kann folgende Aussage gemacht werden: Die Löslichkeit von z.B. von hier Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff (=>Kabelbrände, PVC) ist gegenüber Kohlenmonoxid und Kohlendioxid weitaus größer. Hieraus ist unmittelbar einleuchtend, dass das Niederschlagen dieser Gase mit Wassernebel Sinn macht, dagegen das Niederschlagen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und damit die Reduktion dieser Gase in der Raumluft nur eine untergeordnete Rolle spielt. [Kunkelmann, J. /2010-2/]

Des Weiteren sei darauf verwiesen, dass eine vergleichsweise engmaschige horizontale und vertikale Unterteilung von Regalfächern durch einfache Blechflächen als positiv gewertet werden kann, weil auch hiermit die offene Brandausbreitung insbesondere in horizontaler Richtung wirksam eingegrenzt werden kann.

Löschdüsen sind in diesen Bereichen so anzuordnen, dass eine ausreichende löschfähige Konzentration erzielt wird.

Die VDS Richtlinie zu Lithium-Batterien [VdS 3103 /2012/] befasst sich ebenfalls mit der Lagerung von Lithium-Batterien (Primärbatterien, Sekundärbatterien).

Das Gefährdungspotential von Lithium-Batterien wird neben dem Produktdesign, maßgeblich durch die Leistung der Module bzw. des Systems bestimmt.

Tabelle 3-8 zeigt allgemeine Sicherheitsregeln beim Umgang mit Lithium Batterien und bei der Lagerung von lithiumhaltigen Batterien entsprechend dem GDV-Merkblatt zur Schadenverhütung [VdS 3103 /2012/].

Tabelle 3-8: Allgemeine Sicherheitsregeln beim Umgang mit Lithium Batterien [VdS 3103 /2012/]

- Einhaltung aller Vorgaben der jeweiligen Hersteller und Sicherheitsdatenblätter
- Verhinderung äußerer Kurzschlüsse (Schutz vor Kurzschluss der Batteriepole
- z.B. durch Verwendung von Polkappen)
- Verhinderung innerer Kurzschlüsse, Schutz vor mechanischen Beschädigungen
- umgehende fachgerechte Entsorgung beschädigter Produkte (auch bei geringsten Beschädigungen)
- nicht unmittelbar und dauerhaft hohen Temperaturen oder Wärmequellen aussetzen (z.B. direkter Sonneneinstrahlung)
- separierte Lagerung (Mischlagerungen unterbinden)
- Bei der Lagerung innerhalb von Gebäuden einen Freistreifen von 2.5 m zu anderen Gütern oder Einrichtungen einhalten oder in brandschutztechnisch abgetrennten Bereichen (z.B. Container, Sicherheitsschränke, Gefahrstoffraurn) lagern
- Schulung der Mitarbeiter im fachgerechten Umgang mit Lithium-Batterien (analog Gefahrstoff)
- Bereitstellung von geeigneten Feuerlöschern (gemäß Sicherheitsdatenblättern) und Unterweisung der Mitarbeiter in der Handhabung

Für den Transport der Zellen und Batterien sind die Anforderungen der UN38.3 einzuhalten. Hierdurch wird erreicht, dass die Zellen und Batterien angemessenen Qualitätsstandards genügen. Durch die UN 38.3-Zertifikate kann auch dem Einsatz möglicherweise im Ausland hergestellter ungeprüfter Zellen begegnet werden [VdS 3103 /2012/].

Tabelle 3-9 enthält Hinweise zur Lagerung von Lithium Batterien gemäß [VdS 3103 /2012/].

Tabelle 3-9: Hinweise zur Lagerung von Lithium-Batterien [VdS 3103 /2012/]

Lithium-Batterien geringer Leistung (Batterien < 1 kg) z.B. Computer, Kleinelektrogeräte, Kleinwerkzeuge **Lagerung:** bei größeren zusammenhängenden Lagermengen (Volumina über 7 m³ oder mehr als 6 Euro-Paletten) gelten die Hinweise für Lithium-Batterien mittlerer Leistung.
Lithium-Batterien mittlerer Leistung (> 1 kg aber unter 60 V Batteriespannung) z.B. Fahrräder mit elektrischem Hilfsantrieb, größere Gartengeräte, diverse Kleinfahrzeuge, Zellen für die Fertigung von Batterien hoher Leistung. **Lagerung:** • in feuerbeständig bzw. räumlich abgetrennten Räumen oder Bereichen (z.B. Gefahrstofflager, -container) • Mischlagerungen sind nicht zulässig • Lagerbereich ist durch eine geeignete Brandmeldeanlage mit Aufschaltung auf eine ständig besetzte Stelle zu überwachen • Bei Vorhandensein von Feuerlöschanlagen sind die Angaben in Bezug auf geeignete Löschmittel in den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern zu berücksichtigen. Bei größeren Lagermengen (belegte Fläche > 60 m² und/oder Lagerhöhen > 3m) gelten die Hinweise für Lithium-Batterien hoher Leistung
Lithium-Batterien hoher Leistung (ab 60 V Batteriespannung) z.B. Elektromobilität, netzunabhängige Großgeräte **Lagerung:** Denkbare Maßnahmen hierbei sind z.B. • Separierung und Mengenbegrenzung • Lagerung in feuerbeständig abgetrennten Bereichen oder mit Einhaltung eines Sicherheitsabstands (räumlichen Trennung von 5 m) • Sauerstoffreduzierungsanlage • Inertgas-Löschanlage • Sprinkler- oder Sprühflutanlage (sofern typbezogen nach Sicherheitsdatenblatt zulässig).

Sofern Lithium-Batterien an Produktionsplätzen bereitgestellt werden müssen, sind nach [VdS 3103 /2012/] folgende Vorgaben zu beachten (siehe: Tabelle 3-10):

Tabelle 3-10: Hinweise zur Bereitstellung von Lithium-Batterien in Produktionsbereichen [VdS 3103 /2012/]

- Berücksichtigung der Allgemeinen Sicherheitsregeln
- Begrenzung der Anzahl auf das notwendige Minimum („Tagesbedarf")
- Lagerort im Umkreis von 2,5 m von Brandlast jeglicher Art frei halten
- möglichst feuerbeständig ausgeführte Lagerschränke oder Container verwenden
- geeignete Feuerlöscher gemäß Sicherheitsdatenblätter zusätzlich im Nahbereich Vorhalten
- Sind in den betroffenen Bereichen Löschanlagen vorhanden, sind die Vorgaben der jeweiligen Sicherheitsdatenblätter in Bezug auf geeignete Löschmittel zu berücksichtigen.

Für den Fall eines erforderlichen Einsatzes der Feuerwehr und der erforderlichen persönlichen Schutzausrüstung sei hier auf Abschnitt 5.2 verwiesen.

Gerade in einem Lagerbereich ist aufgrund der großen Anzahl von Batterien mit einer hohen Gefährdung der Einsatzkräfte zu rechnen.

3.3. Sammlung und Recycling

3.3.1. Batterien (nicht in Geräten eingebaut)

Verbraucher sind verpflichtet, Batterien zu einer geeigneten Sammelstelle bei Handel oder Kommune zu bringen. Eine Entsorgung über den Hausmüll ist verboten. [BattG /2012/]

Nach [Jossen, A., Weydanz, W./2006/] erfolgt allein der Rücklauf von Bleibatterien fast vollständig. Die Rücklaufquote liegt in Deutschland bei über 95%. Dies wird durch folgende Faktoren begünstigt:

- Es befinden sich hauptsächlich größere Systeme im Einsatz (z.B. Starterbatterien in Autos).
- Die Wartung und der Austausch der Batterien erfolgen oft durch den Fachmann und nicht den Endkunden selbst.
- Das Pfandsystem für Starterbatterien motiviert den Endverbraucher zur Rückgabe.
- Es besteht keine weitere Verwendung für alte Batterien durch den Endkunden.

Gründe für einen ungenügenden Rücklauf z.B. von lithiumhaltigen Batterien sind nach [Jossen, A., Weydanz, W./2006/]:

- Hortung von Batteriepacks, auch wenn Zellen längst kaputt oder veraltet sind.
- Unwissenheit über Recyclingpflicht
- Bequemlichkeit

Abbildung 9, *Abbildung 10*, *Abbildung 11* und *Abbildung 12* zeigen eine Sammelbox des Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS) für gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) [GRS /2015].

	Abbildung 9: Sammelbox des GRS gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) - Gesamtansicht Material: Wellpappe [GRS /2015]
	Abbildung 10: Sammelbox des GRS gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) – Ansicht von oben [GRS /2015] Beschriftung: „Bitte nur entladene Batterien einwerfen und bei Lithiumbatterien die Pole abkleben.“
	Abbildung 11: Sammelbox des GRS für gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090) – Seitenansicht links [GRS /2015] Beschriftungen: • „Gebrauchte Lithiumbatterien UN3090, UN 3480.“ • „maximales Füllgewicht: 30 kg“ • „füllungsfreier Raum muss mit nichtleitendem Polstermaterial ausgefüllt werden.

Für Altbatterien, auch gebrauchte Lithiumbatterien
bis zu einem Stückgewicht von max. 500g
Bitte beachten Sie:
Altbatterien dürfen nicht in den Hausmüll. Verbraucher sind verpflichtet, Batterien zu einer geeigneten Sammelstelle bei Handel oder Kommune zu bringen. Sie können nach Gebrauch auch HIER unentgeltlich zurückgegeben werden.
Altbatterien enthalten möglicherweise Schadstoffe oder Schwermetalle, die Umwelt und Gesundheit schaden können. Batterien werden wiederverwertet, sie enthalten wichtige Rohstoffe wie Eisen, Zink, Mangan oder Nickel.
Die Umwelt und GRS Batterien sagen Dankeschön.
GRS BATTERIEN
GEMEINSAMES
RÜCKNAHME
SYSTEM

Abbildung 12: Sammelbox des GRS gebrauchte, nicht beschädigte Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090)
– Seitenansicht rechts [GRS /2015]
Beschriftung:

- „Für Altbatterien, auch gebrauchte Lithiumbatterien bis zu einem Stückgewicht von max. 500 g“

Für größere Mengen stehen nach Angaben von [GRS /2015] Sammelfässer zur Verfügung (für insgesamt 90 Kilogramm Batterien, Höhe: ca. 610 mm hoch, Durchmesser: ca. 400 mm).

Große gebrauchte Lithiumbatterien (Hochenergiebatterien: z.B. E-Bikes, Laptops, Akkuschrauber) mit einem Stückgewicht größer als 500 g sind separat in speziell gekennzeichneten gelben Sammelboxen zu erfassen. [GRS /2015]

Sammelbehälter für Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrrädern (gelbe Transportboxen und –fässer) sind nach [GRS /2015] auf der Frontseite mit dem Aufkleber „Nur für Lithium-Ionen-Batterien aus Elektrofahrrädern" zu versehen, damit die Sammelbox von Gerätebatterien optisch unterschieden werden kann. Die Transportbedingungen z.B. des ADR sind zu beachten. Die Sammelboxen müssen trocken, sowie vor Beschädigungen und Witterungseinflüssen geschützt werden. Lithiumbatterien müssen durch eine geeignete Verpackung (z.B. Folie oder Originalverpackung) und/oder Isolierung der Pole (z.B. mit Klebestreifen) gegen Kurzschluss und Beschädigungen gesichert werden.

Für beschädigte Hochenergiebatterien gelten besondere Transportvorschriften (siehe Abschnitt 3.1.1 und Abschnitt 3.4). U.a. stellt GRS geeignete Verpackungs- und Transportmittel zur Verfügung.

Man erkennt hier unmittelbar die Problematik für die mögliche Entstehung von Bränden bei der Sammlung bzw. Rücknahme von insbesondere lithiumhaltigen Batterien aufgrund folgender Unsicherheitsfaktoren:

- **Gebrauchte Batterien haben ein erhöhtes Risikopotential.**
- **Batterien mit Defekt**
- **Nur entladene Batterien einwerfen**
- **Pole abkleben**
- **Beträchtliche Mengen an Batterien**
- **Brennbarer Behälter aus Wellpappe**
- **Wo wird der Sammelbehälter ausgestellt? Brandlast in der Umgebung ?**

Nach [Korthauer, R. et al. /2013/] bestehen für Kleingerätebatterien bereits seit Jahren entsprechende Recyclinganlagen. Grundsätzlich haben sich vor allem hydrometallurgische[4] und / oder pyrometallurgische[5] Verfahren durchgesetzt. Dabei ist es wichtig, zwischen dem eigentlichen Recycling und dem Refining zu unterscheiden. Nicht alle Recyclingunternehmen führen auch die Refiningschritte durch, aus denen letztlich die Wertmaterialien in aufbereiteter Form für die Industrieanwendungen zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zu Batterien aus portablen Anwendungen erfordern nach [Korthauer, R. et al. /2013/] die erheblich größeren Batterien aus Fahrzeugen mit vollelektrischem Antrieb oder Hybridantrieb aus prozesstechnischen Gründen spezielle Vorbereitungsschritte. Neben der mechanischen Behandlung, die aufgrund der Abmessungen, des Gewichtes (50 bis 450 kg) und der Materialvielfalt notwendig ist, müssen wegen der in den Batterien gespeicherten (Rest-)Energien und in Verbindung mit dem jeweiligen mechanischen bzw. elektrochemischen Zustand der Batterien zusätz-

[4] Hydrometallurgie: Vorbereitung von Erzen zur Verhüttung durch kalte oder warme Trennverfahren (Kalt- oder Heißextraktion) mittels Wasser. [https://de.wikipedia.org/wiki/Metallurgie /2015/]

[5] Pyrometallurgie: Thermische Weiterbearbeitung von Erzen oder bereits gewonnenem Metall, oxidierend (unter Sauerstoffzufuhr) erhitzt (Abrösten) oder reduzierend in sauerstofffreier Ofenatmosphäre. [https://de.wikipedia.org/wiki/Metallurgie /2015/]

liche Maßnahmen erfolgen, um Gefährdungen bei der Lagerung, dem Transport und der Handhabung auszuschließen.

Nach [Korthauer, R. et al. /2013/] werden die Batteriesysteme dabei zunächst in der (Vor-)Behandlungsstufe bis auf die Zellebene zerlegt; die Zellen bleiben hierbei ungeöffnet. Die Zellen stellen die Schlüsselmaterialfraktion dar, die dann der Recyclinganlage zugeführt werden. Alle anderen Materialien werden als separierte, soweit möglich sortenreine Materialfraktionen an die Metall- und Hüttenindustrie weitergegeben.

Kleingerätebatterien, insbesondere Lithium-Ionen-Batterien aus Mobiltelefonen, Laptops, MP3-Playern werden direkt, das heißt ohne Vorbehandlung der Recyclingstufe zugeführt. Der Batterierecyclingprozess erlaubt es, die unterschiedlichsten Batterien miteinander als Mixtur zu verarbeiten und erreicht daher vor allem nahe der Anlagenauslastung (derzeit 7000 Tonnen/Jahr) eine sehr hohe Wirtschaftlichkeit. [Korthauer, R. et al. /2013/]

3.3.2. Elektroaltgeräte mit eingebauten Batterien

Elektro- und Elektronikgeräte sind vermehrt mit leistungsstarken lithiumhaltigen Hochenergiebatterien als primäre Energiequelle oder Stützbatterie ausgestattet. Deren Verwendung erfordert höhere Sicherheitsanforderungen bei der Rücknahme von Altgeräten.

Die Batterien sind hierbei oft in den Geräten fest eingebaut.

Lithiumhaltige Batterien in Elektroaltgeräten haben – vor allem wenn sie beschädigt sind – ein hohes Brandrisiko.

Elektroaltgeräte mit Lithium-Batterien unterliegen dem Europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) mit den entsprechenden Anweisungen für Transport und Verpackung.

Z.B. ist der Transport von Altgeräten mit eingebauten Lithiumzellen oder Lithiumbatterien in loser Schüttung oder Gitterboxen nicht zulässig.

3.4. Beförderung von beschädigten Lithium-Batterien

Einen Leitfaden für den Transport von Lithium-Ionen-Batterien für Elektrowerkzeuge und elektrische Gartengeräte und die Umsetzung der Gefahrgut-Regelungen findet man z.B. bei [ZVEI, IVG, EPTA /2014/].

In Tabelle 3-11 findet man auch Kriterien zur Diagnose von Lithium-Ionen-Batterien.

Tabelle 3-11: Kriterien zur Diagnose von defekten Lithium-Ionen-Batterien [ZVEI, IVG, EPTA /2014/]

Wenn eine dieser Fragen mit **Ja** beantwortet wird, gelten die Verpackungs- und Transportvorschriften für **defekte** Batterien:
• Weisen Batteriezellen ein beschädigtes oder stark verformtes Gehäuse auf?
• Läuft Flüssigkeit aus?
• Tritt sonderbarer Gasgeruch auf?
• Ergibt sich eine messbare Temperaturerhöhung im ausgeschalteten Zustand (mehr als handwarm)?
• Geschmolzene oder verformte Kunststoffteile?
• Geschmolzene Anschlussleitungen?
• Identifiziert Batteriemanagementsystem (falls vorhanden) defekte Zellen?

Nach [Kaiser, J., et al. /2014/] dürfen Lithium-Ionen-Batteriesysteme, die unter Verdacht stehen, defekt oder beschädigt zu sein, auf keinen Fall transportiert werden. Gefährdungen, wie beispielsweise Gasbildung innerhalb des Batteriegehäuses, sind von außen oft nicht zu erkennen. Nach Möglichkeit sollte ein beschädigtes Batteriesystem von einem fachkundigen Experten langsam entladen und für mehrere Tage stehen gelassen und beobachtet werden. Am besten wendet man sich an den Hersteller des Batteriesystems. Der Transport teildefekter Batteriesysteme gestaltet sich schwierig und muss verschiedenen Aspekten des Gefahrgutrechts Rechnung tragen.

Abbildung 13 zeigt drei Beispiele für verschiedene Transportbehälter der Verpackungsgruppe I (hohe Gefahr) zum Transport beschädigter Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090).

VG I Verpackung - Beispiel 1: Aluminiumbox, Kissen mit Vermiculit-Füllung zum Auspolstern [ZVEI, IVG, EPTA /2014/]

VG I Verpackung - Beispiel 2: Edelstahlgehäuse, Filter- und Isolationssystem als zusätzliches Schutzsystem, Nutzraum (LxBxH): 1220x670x300 mm, Nutzlast: 280 kg [KE-TEC /2014/]

VG I Verpackung - Beispiel 3: Stahlbehälter , Vermiculit als Füllmaterial (Beutel rechts neben dem Behälter) [GRS /2015]

Abbildung 13: Beispiele für VG I Verpackungen (Aluminium- und Stahlbehälter) zum Transport beschädigter Lithium-Ionen-Batterien (UN 3480) und Lithium-Metall-Batterien (UN 3090)

[Saupe, A. et al. /2015/] berichtet über Realbrandversuche zum sicheren Transport von Lithium-Ionen-Modulen. Bei den Versuchen wird u.a. das Kriterium aus den Transportvorschriften für Batterien nach UN 3480 und UN 3481 berücksichtigt, dass eine Überschreitung der Außenwandtemperatur eines Transportbehälters von 100 °C nicht zulässig ist. Es wurden Versuche mit zwei verschiedenen Transportbehältern (LIONGUARD® S Box X1mit 190 l Inhalt, M Box X2 mit 740 l Inhalt) durchgeführt. Diese wurden mit Lithium-Ionen-Modulen bestückt und anschließend mit Pyro-Bubbles® (Hohlglasgranulat, Hauptbestandteil: Siliziumdioxid) gefüllt. Als Batteriemodule wurden ein Einzelmodul (13 Lithium-Ionen-Zellen) und ein Modulzusammenschluss aus 8 Einzelmodulen verwendet. Zum Erreichen der Thermal-Runaway-Reaktion wurden die Batterien jeweils mit einer thermischen Energiequelle beaufschlagt (Heizband mit 1.250 W bzw. Heizplatte mit 1.300 W). Bei den Versuchen wurden maximale Temperaturen zwischen 600°C und 700°C in den Transportboxen ermittelt. Die Temperaturen an den Innenseiten der Behälterwände überschritten zu keinem Zeitpunkt die maximal zulässige Außenwandtemperatur von 100°C. Dieses wird auf die hohe Wärmekapazität und niedrige Wärmeleitfähigkeit der PyroBubbles® zurückgeführt.

4. Ausgewählte Einsatzgebiete von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

4.1. Fahrzeuge mit Hochvolt-Systemen

4.1.1. Klassifizierung

Nach [Dudenhöffer /2010/] werden Elektrofahrzeuge wir folgt klassifiziert:

- HEV (Hybrid Electric Vehicle) - Hybridfahrzeuge: Elektromotor(en) wirken gemeinsam mit dem Verbrennungsmotor auf den Antriebsstrang.
  - Mildhybrid: Der Elektroantriebsteil unterstützt den Verbrennungsmotor zur Leistungssteigerung.
  - Vollhybrid: Vollhybridfahrzeuge sind aufgrund ihrer elektromotorischen Leistung in der Lage, auch rein elektromotorisch zu fahren (einschließlich Anfahren und Beschleunigen).

- PHEV (Plug-in Hybrid Electric Vehicle) – Plug-in-Hybride: haben wesentlich größere Batterien als Vollhybride: rein elektrischer Fahrbetrieb zwischen 25 km und 150 km Reichweite
  - Parallel-Plug-in-Hybrid z.B. Toyota Prius
  - Serielle Plug-in-Hybride (Elektrofahrzeuge mit Range Extender: Der Antrieb erfolgt ausschließlich über einen Elektromotor, der durch Batterien gespeist wird, die während der Fahrt durch einen kleinen Verbrennungsmotor nachgeladen werden können.
    z.B. Opel Ampera

- BEV (Battery Electric Vehicle): rein batterieelektrische Fahrzeuge

4.1.2. Durchführung von Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen - Erforderliche Qualifikation

Nach den Richtlinien der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [DGUV-I 8686 /2012/] umfasst der Hochvolt-Bereich (HV) in der Fahrzeugtechnik Spannungen > 60 V und ≤ 1500 V bei Gleichspannung (DC) bzw. > 30 V und ≤ 1000 V bei Wechselspannung (AC).

Für Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen sind gemäß Tabelle 4-1 folgende Sicherheitsregeln zu beachten.

Tabelle 4-1: Sicherheitsregeln für elektrotechnische Arbeiten an Hochvolt-Systemen von Fahrzeugen. [DGUV-I 8686 /2012/]

- Mit elektrotechnischen Arbeiten darf erst begonnen werden, wenn Schutzmaßnahmen gegen elektrischen Schlag, Kurzschlüsse und Störlichtbögen durchgeführt sind.
- Bei Arbeiten an HV Systemen müssen folgende Regeln angewendet werden:

Regel 1: Freischalten

- Zündung ausschalten
- Service-/Wartungsstecker abziehen bzw. Batterie-Hauptschalter ausschalten
- Sicherungen ziehen
- Stecker für Interlock-/Pilot-/überwachungskreis ziehen
- Verbindung zum stationären Netz (z.B. Ladestecker) trennen

Regel 2: Gegen Wiedereinschalten sichern

- Zündschlüssel abziehen und gegen unbefugten Zugriff gesichert aufbewahren
- Service-/Wartungsstecker gegen unbefugten Zugriff gesichert aufbewahren bzw. Batterie-Hauptschalter z.B. durch abschließbare Abdeckkappe oder Schloss gegen Wiedereinschalten sichern
- Weitere betriebsinterne Festlegungen und Vorgaben des Herstellers beachten

Regel 3: Spannungsfreiheit feststellen

- Selbst bei abgeschalteter HV-Spannung können noch Restladungen (z.B.

Zwischenkreisspannung) vorhanden sein

Verantwortung

- Die erste und oberste Pflicht zur Unfallverhütung im Betrieb liegt immer beim Unternehmer.
- Der Unternehmer hat dafür zu sorgen, dass elektrische Anlagen und Betriebsmittel nur von einer Elektrofachkraft oder unter Leitung und Aufsicht einer Elektrofachkraft den elektrotechnischen Regeln entsprechend errichtet, geändert und instand gehalten werden.
- Elektrotechnisch unterwiesene Personen dürfen eigenverantwortlich keine Arbeiten an elektrischen Anlagen und Betriebsmitteln ausführen. Sie dürfen nur die Arbeiten ausführen, für die sie eine fachgerechte Einweisung erhalten haben. Bei diesen Arbeiten müssen sie die vermittelten Maßnahmen und Verhaltensregeln anwenden. Elektrotechnische Arbeiten dürfen grundsätzlich nur unter Leitung und Aufsicht einer Elektrofachkraft durchgeführt werden.
- Zu den Unternehmerpflichten zählen beispielsweise:
  - Gefährdungsbeurteilung erstellen und Schutzmaßnahmen festlegen
  - Sicherstellen, dass nur ausreichend qualifizierte Mitarbeiter Arbeiten an HV-Systemen von Fahrzeugen durchführen
  - Erstellen von Arbeitsanweisungen beim Umgang mit HV-Systemen
  - Organisation des elektrotechnischen Fachbereiches
  - Festlegen des Aufgaben- und Kompetenzbereiches der Mitarbeiter je nach Art der durchzuführenden Tätigkeiten
- Bestimmte Unternehmerpflichten können auf betriebliche Vorgesetzte übertragen werden. Dies kann durch Einzelauftrag oder arbeitsplatzbezogen, z.B. durch Stellenbeschreibung erfolgen.
- Die Qualifizierung z.B. für Arbeiten in Entwicklung und Fertigung (Inhalte und zeitlicher Umfang) ist gefährdungsorientiert in Abhängigkeit von den durchzuführenden Arbeiten in drei Abstufungen festgelegt. Die Qualifizierung ist mit einem Nachweis der erworbenen Fähigkeiten und Kenntnisse durch eine theoretische und praktische Prüfung abzuschließen. Der Leistungsnachweis ist zu dokumentieren.

Für Arbeiten z.B. in Entwicklung und Fertigung ist folgende Qualifikation in Abhängigkeit der auszuführenden Arbeiten an Fahrzeugen entsprechend Tabelle 4-2 erforderlich.

Tabelle 4-2: Notwendige Qualifikation in Abhängigkeit der auszuführenden Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen für Arbeiten in Entwicklung und Fertigung nach [DGUV-I 8686 /2012/].

		Stufe 3	zum Beispiel
		Arbeiten unter Spannung am HV-System und Arbeiten in der Nähe berührbarer unter Spannung stehender Teile	– Fehlersuche – Bauteile unter Spannung wechseln
	Stufe 2	zum Beispiel	
	– Spannungsfreiheit herstellen – Elektrotechnische Arbeiten im spannungsfreien Zustand	– Freischalten – Gegen Wiedereinschalten sichern – Spannungsfreiheit feststellen – Tausch von HV-Komponenten – Stecker ziehen + Komponententausch (z. B. DC/DC-Wandler, elektrische Klimaanlage)	
Stufe 1	zum Beispiel		
Nichtelektrotechnische Arbeiten	– Testfahrer, – Karosseriearbeiten, – Öl-, Radwechsel		

Für elektrotechnische Arbeiten an Serienfahrzeugen z.B. in Servicewerkstätten ist aufbauend auf dem Wissens- und Erfahrungsstand z.B. von Kfz-Mechaniker, Kfz-Elektriker oder Kfz-Mechatroniker eine Qualifizierung für Arbeiten an HV-Systemen erforderlich.

4.1.3. Unfallhilfe, Bergen und Transport von beschädigten Fahrzeugen mit Hochvolt-Systemen

An dieser Stelle wird nochmals auf die in Abschnitt 3.1 aufgeführte Tabelle 3-3 bzgl. der Klassifizierung der Fahrzeuge nach UN 3166 und UN 3171 verwiesen, wonach Fahrzeuge mit Lithium-Ionen-Batterien zwar unter Gefahrgut der Klasse 9 fallen, jedoch nicht den Vorschriften des ADR für die Straße unterliegen.

Der Verband der Automobilindustrie e. V [VDA /2013/] hat zusammen mit dem Verband der Internationalen Kraftfahrzeughersteller e.V. (VDIK) Hinweise für die Unfallhilfe und das Bergen von verunfallten Fahrzeugen und Komponenten mit Hochvolt (HV)-Energiespeicher/-Antrieben herausgegeben.

Zielgruppe sind Experten der polizeilichen und nicht polizeilichen Gefahrenabwehr (Polizei der Länder und des Bundes, Behörden, Feuerwehren, THW, Rettungskräfte, Bergungs- und Abschleppdienste und Notärzte). Die Ausführungen beschränken sich auf Fahrzeuge und Komponenten der Einstufung Personenkraftwagen und leichte Nutzfahrzeuge bis 3,5 t. Nachrüstlösungen und Umbauten von nicht durch den Fahrzeughersteller freigegebenen Anbietern finden keine Berücksichtigung, da durch die Vielfältigkeit von Ausführung und Beschaffenheit dieser Systeme und Komponenten keine sichere Handlungsempfehlung abgeleitet werden kann, die der benannten Zielgruppe als Unterstützung dienen könnte [VDA /2013/].

In den Hinweisen finden sich Angaben zu

1. Erkundigung /Fahrzeugidentifizierung
2. Gefährdung durch elektrischen Schlag
3. Gefährdung durch HV-Energiespeicher
4. Chemische Gefährdung
5. Thermische Gefährdung (Brand)
6. Elektrische Lade-Infrastruktur
7. Fahrzeuge im Wasser
8. Abschleppen, Bergen, Transportieren, Pannenhilfe und Verwahrung

Tabelle 4-3 gibt einige ausgewählte Inhalte dieser Hinweise [VDA /2013/] wieder.

Tabelle 4-3: Hinweise (Auswahl) für die Unfallhilfe und das Bergen von verunfallten Fahrzeugen und Komponenten mit Hochvolt (HV)-Energiespeicher/-Antrieben [VDA /2013/].

1. Erkundigung / Fahrzeug-identifizierung	• Die Typbezeichnungen am Fahrzeugheck wie z.B. Hybrid, Electric Drive oder zusätzliche Beschriftungen, z.B. am Kotflügel o. ä. weisen eventuell darauf hin. • Verfügt das Fahrzeug über keine derartige Typbezeichnung, können folgende Merkmale auf ein Fahrzeug mit HV-System hinweisen: o Elektrischer Ladeanschluss o Orangefarbene Hochvoltleitungen o Warnaufkleber an elektrischen HV-Komponenten o Ladeanzeige im Kombiinstrument o Kennzeichnungen auf der Instrumententafel o Keine Abgasanlage • Das Fehlen dieser Kennzeichen ist jedoch kein eindeutiges Indiz dafür, dass es sich um ein Fahrzeug ohne ein HV-System handelt.
2. Gefährdung durch elektrischen Schlag	• Eine Personengefährdung durch einen elektrischen Schlag ist grundsätzlich nicht gegeben, jedoch ist dies abhängig von der Art des Unfalls. • Die Fahrzeuge sind mit mehreren, verschiedenartigen Schutzmechanismen ausgestattet: o Das HV-System ist berührgeschützt ausgeführt. o Das HV-System ist elektrisch vollständig von der Fahrzeugkarosserie isoliert (galvanische/elektrische Trennung). o Bei schweren Unfällen mit Airbag-Auslösung wird das HV-System bei den meisten Fahrzeugen abgeschaltet oder es sind vergleichbare Schutzmechanismen verbaut (Details siehe fahrzeugspezifisches

	Rettungsdatenblatt). • Im Zweifelsfall ist das HV-System des Fahrzeugs sofern möglich manuell zu deaktivieren. • Elektro-/Hybrid-Fahrzeuge verfügen über verschiedene Möglichkeiten der manuellen Deaktivierung des HV-Systems. • Von beschädigten HV-Kabeln oder Komponenten kann grundsätzlich eine elektrische Gefährdung ausgehen. • HV-Kabel/-Komponenten dürfen nicht berührt werden.
3. Gefährdung durch HV-Energiespeicher nach einem Unfall	• Ein elektrisches Entladen der HV-Energiespeicher an der Unfallstelle ist nicht praktikabel. • Der beschädigte HV-Energiespeicher darf nicht berührt werden. • Der Zustand des HV-Energiespeichers ist zu beobachten (z.B. Rauchentwicklung). • Der HV-Energiespeicher darf nicht berührt werden. • Es wird empfohlen, eine für Hochvolt-Systeme qualifizierte Elektrofachkraft über die zuständige Leitstelle anzufordern, um die konkrete Gefährdung zu beurteilen und das weitere Vorgehen festzulegen.
4. Chemische Gefährdung	• Aus dem HV-Energiespeicher austretende Elektrolyte sind in der Regel reizend, brennbar und potentiell ätzend. Hautkontakt und Einatmen der Dämpfe sind unbedingt zu vermeiden. • Es sind konventionelle Bindemittel zu verwenden.
5. Thermische Gefährdung (Brand)	• Eine Explosion von HV-Energiespeichern ist aufgrund entsprechender Sicherheitstechnik grundsätzlich ausgeschlossen. • Die HV-Energiespeicher als auch deren einzelne Zellen verfügen über mechanische Sicherungseinrichtungen, die z.B. bei einem brandbedingten Temperatur- und Druckanstieg öffnen und somit zu einer gezielten Ausgasung und Druckentlastung führen.

	• Beim Brand von Elektro-/Hybrid-Fahrzeugen entsteht, wie bei konventionellen Fahrzeugen auch, aufgrund von brennenden Materialien, z.B. Kunststoffen, gesundheitsschädlicher Brandrauch. • Wie auch bei verunfallten konventionellen Fahrzeugen ist das Restrisiko einer verzögerten Brandentstehung zu einem späteren Zeitpunkt nach einem Unfall nicht auszuschließen, dies gilt insbesondere bei beschädigten HV-Energiespeichern. • Wasser ist als Löschmittel zu bevorzugen, da dieses auch kühlend auf den HV-Speicher wirkt. Es ist mit viel Wasser zu löschen bzw. zu kühlen.
6. Elektrische Lade-Infrastruktur	• Wenn möglich Ladekabel von Ladesäule abziehen oder Ladesäule abschalten. Das Ladekabel ist grundsätzlich vom Fahrzeug zu trennen. • Vor dem Trennen sind Kabel und Stecker visuell auf eventuelle Beschädigungen zu prüfen. • Bei schweren Unfällen ist das HV-System des Fahrzeugs zu deaktivieren. • Hinweis: Das Fahrzeug-HV-System kann unabhängig von der Ladestation auch im Stand aktiv sein (z.B. Standklimatisierung). • Dieser Fall ist von der technischen Infrastruktur der öffentlichen Ladestation abgesichert und es erfolgt in der Regel eine Abschaltung. • Der Betreiber der öffentlichen Ladestation sollte informiert werden.

7. Fahrzeuge im Wasser	• Im Wasser besteht durch das HV-System grundsätzlich kein erhöhtes Stromschlagrisiko. • Die Vorgehensweise beim Bergen ist identisch zu konventionellen Fahrzeugen. • Dies gilt auch für Karosserien aus Kohlefaserverbundwerkstoffen (Karbon). • Gegenüber konventionellen Fahrzeugen besteht in der Regel keine zusätzliche Gefahr für das Trinkwasser.
8. Abschleppen, Bergen, Transportieren, Pannenhilfe und Verwahrung	• Das Entfernen des Fahrzeugs aus dem unmittelbaren Gefahrenbereich mit Schrittgeschwindigkeit ist grundsätzlich immer zulässig. • Weitere Angaben zum Abschleppen sind der Betriebsanleitung des Fahrzeugherstellers zu entnehmen. • Vor dem Verladen sollte das HV-System deaktiviert sein. Hinweise dazu sind der Betriebsanleitung des Fahrzeugs bzw. dem Rettungsdatenblatt zu entnehmen. • Bei der Übergabe an Behördenvertreter / Bergeunternehmer wird empfohlen, die erfolgten Feuerwehrmaßnahmen (HV-Deaktivierung) mitzuteilen. • Insbesondere ist auf eine mögliche Gefährdung durch beschädigte HV-Komponenten (z.B. Stromschlag oder Brandrisiko durch Energiespeicher) hinzuweisen. • Wird das Fahrzeug an Dritte übergeben, wird empfohlen, die eingeleiteten Maßnahmen mitzuteilen und sich dieses schriftlich bestätigen zu lassen. • Beim Heben mit dem Kran / Wagenheber oder Verladen wird empfohlen, auf folgendes hinzuweisen: o Bei Arbeiten mit der Seilwinde darauf achten, dass keine HV-Komponenten beschädigt sind / werden. o Ein Fahrzeugtransport sollte grundsätzlich mit einem Plateaufahrzeug bzw. gemäß Herstellervorgaben erfolgen. o Fahrzeuge mit beschädigter Batterie sollten möglichst zur nächstgelegenen geeigneten Fachwerk-

	statt bzw. zu einem sicheren Verwahrort transportiert werden. • Batteriebetriebene Fahrzeuge und Hybrid-Fahrzeuge unterliegen im Abtransport nicht den Regeln des ADR. • Unter Berücksichtigung des Beschädigungsgrades hat der Bergeunternehmer die Verkehrssicherheit des Transportes sicherzustellen. Eine mögliche Gefährdung durch beschädigte HV-Komponenten (z.B. Stromschlag oder Brandrisiko durch Energiespeicher) ist zu beachten.

Nach Angaben in den Einsatzhinweisen für Elektrofahrzeuge der Landesfeuerwehrschule Baden-Württemberg und des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/] sind die Batterien in Elektro- und Hybridfahrzeugen isoliert von Karosserieteilen eingebaut. Bei Beschädigung der Isolation (z.B. Crash) kann die Isolation durchbrochen werden und Fahrzeugteile unter Spannung stehen. Beim Kurzschluss der Batterie bzw. der stromführenden Kabel und Bauteile kann es zur Ausbildung von Lichtbögen kommen. Hierdurch kann es zum Brand der Batterie oder des Fahrzeugs kommen. Um diese Gefahr zu verhindern, erfolgt in den Fahrzeugen z.B. beim Crash in der Regel eine allpolige Abschaltung der Batterie und damit eine Freischaltung des Fahrzeuges und der Kabel von elektrischer Spannung.

Bei einem verunglückten Elektrofahrzeug weiß man nie genau, ob die Elektronik die Batterie sicher allpolig abgeschaltet hat. Deshalb könnten die Kabel und Bauteile der Leistungselektronik noch unter Spannung stehen. Die spannungsführenden Kabel sind orangefarben gekennzeichnet, jedoch ist deren genaue Verlegung im Fahrzeug nicht bekannt. [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/]

Nach [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/] gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme und Unfallszenarien. Die Empfehlungen können nur eine Hilfestellung beim Erkunden und Vorgehen darstellen. Bei einem verunglückten Elektrofahrzeug kann man nicht mit Sicherheit sagen, ob die Elektronik die Batterie sicher allpolig abgeschaltet hat. Deshalb könnten die Kabel und Bauteile der Leistungselektronik noch

unter Spannung stehen. Die spannungsführenden Kabel sind orangefarben gekennzeichnet, jedoch ist deren genaue Verlegung im Fahrzeug nicht bekannt.

Die folgenden Hinweise beziehen sich auf die Standardsituationen. Ladungsspezifische Gefahren (z.B. Gefahrgut), die unabhängig vom Antriebssystem auftreten können, werden an dieser Stelle nicht berücksichtigt, müssen aber vom zuständigen Einsatzleiter beachtet werden.

Es gibt nach [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/] folgende Möglichkeiten, ein Elektrofahrzeug beim Feuerwehreinsatz zu erkennen (siehe Tabelle 4-4) bzw. die Brandbekämpfung durchzuführen (siehe Tabelle 4-5).

Tabelle 4-4: Erkennen von Elektrofahrzeugen beim Feuerwehreinsatz nach [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/]

- Wichtige Hinweise kann die Befragung von Beteiligten Personen, z.B. dem Fahrer liefern.
- Auf Werbeaufkleber („Ich bin ein Elektroauto!“) oder die Typenkennzeichnung achten.
- Da reine Elektroautos keinen Verbrennungsmotor mehr besitzen, ist auch kein Auspuff erforderlich und somit nicht vorhanden. Bei Hybridfahrzeugen ist der Auspuff vorhanden.
- Im Fahrzeug befindet sich ein entsprechend gekennzeichneter Batterietrennschalter z.B. im Armaturenbrett oder Motorraum.
- Es können mehrere E-Motoren verbaut sein, z.B. auch direkt hinter den einzelnen Rädern (Radnabenmotoren).
- Sofern im Fahrzeug Rettungskarten vorhanden sind, bieten sie weitere Informationen über die Anordnung der Komponenten in einem Fahrzeug und die möglichen Gefahren.
- Den Tankfüllstutzen ersetzt eine Ladesteckdose, die allerdings verdeckt angebracht sein kann. Zur Überprüfung z.B. den Tankdeckel öffnen, wenn dies gefahrlos möglich ist.
- Der Akkumulator befindet sich wegen seiner Größe und seinem Gewicht in der Regel im Heck- oder Unterflurbereich des Fahrzeuges. Hier lohnt ein Blick unter

die Abdeckung bzw. auch unter das Fahrzeug. Auf Aufkleber mit Warnhinweisen z.B. „Gefahr durch Strom!“ achten.

- Die dick ummantelten Stromkabel sind orangefarben und führen von der HV-Batterie zu einem oder mehreren Elektromotoren. Die Kabel sind in den Schwellern oder unter dem Fahrzeug verlegt - Vorsicht deshalb beim Arbeiten mit hydraulischen Rettungsgeräten.
- Es gilt weiterhin die Vorgehensweise in der Erstphase: Sichern, Zugang schaffen und lebenserhaltende Sofortmaßnahmen einleiten.
- Die Einsatzkräfte sind auf die zusätzlichen Gefahren hinzuweisen!

Tabelle 4-5: Brandbekämpfung bei Elektrofahrzeugen nach [LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/].

- **Löschen mit Wasser**
  - Grundsätzlich den Brand zunächst mit Wasser bekämpfen.
    - Das Löschen mit Wasser hat den großen Vorteil, dass alle geschädigten Zellen, deren Gehäuse offen ist, endgültig durch den Kontakt mit Wasser langsam entladen werden.
    - Da Brände müssen immer mit sehr großen Mengen Wasser gelöscht werden, werden Zellen deren Gehäuse nicht beschädigt ist gut gekühlt und können ggf. vor einer Schädigung/ Explosion bewahrt werden (Vermeidung der Kettenreaktion).
    - Die Entstehung von Wasserstoff ist zu beachten. Wasserstoff kann unter Umständen mit der Umgebungsluft zündfähige Gemische bilden und schlagartig abbrennen.
    - Wasserstoff/Luft-Mischungen sind in einem sehr weiten Mischungsverhältnis zündfähig (4 bis 77 Vol. % H, in Luft [Gestis /2015/]) und benötigen eine sehr niedrige Zündenergie, so dass bereits geringe elektrostatische Entladungen als Zündquelle ausreichen.

- **Abdecken mit Sand, Metallbrandpulver oder ähnlichen Substanzen**
  - Führen Löschversuche nicht zum gewünschten Erfolg, kann alternativ auf Sand oder Metallbrandpulver zurückgegriffen werden.
  - Das Abdecken mit Sand oder einem Metallbrandpulverlöscher entzieht dem

Brandherd den zur Verbrennung notwendigen Sauerstoff.

- Mit dieser Methode wird allerdings kaum gekühlt, die Reaktion zwischen dem Lithium und organischen Bestandteilen der Batterie, wie z.B. dem Elektrolyten, werden nicht unterbunden.
- Beim Entfernen der Abdeckung kann durch die schlagartige Sauerstoffzufuhr zum noch heißen Schwelherd eine starke Verpuffung auftreten.

- **Löschen mit Wasser und Löschmittelzusätzen**
  - Löschmittelzusätze erhöhen den Wärmeübergang an das Löschmittel. Solche Zusätze haben sich dahingehend bewährt, dass Lithium-Ionen-Batterien in relativ kurzer Zeit ohne zusätzliche Gefährdung gelöscht werden konnten.
  - Hierbei ist zu beachten, dass nur Löschmittel ohne umweltschädliche Inhaltsstoffe verwendet werden dürfen.
  - Neuere Untersuchungen eines großen Konzerns der Elektroindustrie haben ergeben, dass Wasser-Tensid-Gemische wie beispielsweise Cold-Metal® oder eine 3%ige Mischung von F-500 ® in Wasser, möglichst unter hohem Druck aufgebracht, gute Löscherfolge erzielen.

In Tabelle 4-6 werden die wesentlichen Punkte zur Gefährdungsbeurteilung zum Brand von Fahrzeugen mit Elektroantrieb des Arbeitskreises Vorbeugender Brand- und Gefahrenschutz (AK-VB/G), der Arbeitsgemeinschaft der Leiter der Berufsfeuerwehren (AGBF Bund) und des Deutschen Feuerwehrverbandes wiedergebeben [AGBF, DFV /2014/].

Tabelle 4-6: Gefährdungsbeurteilung Brand von Fahrzeugen mit Elektroantrieb [AGBF, DFV /2014/].

Brandbekämpfung

- Bei batteriebetriebenen Fahrzeugen besteht im Falle eines Brandes kein wesentlicher Unterschied in der Brandbekämpfung im Vergleich zu Fahrzeugen mit konventionellem Antrieb.
- Nach aktuellem Wissensstand kam es bisher nur selten zu besonderen Brandreaktionen; eine statistische Bewertung zur Ursache und Wirkung liegt nicht vor.
- Einsatztaktisch ist Wasser das Löschmittel der Wahl.
- Bei Flüssigkeitsbränden kann Netzmittel bzw. Schaum genutzt werden.
- Umso früher die Kühlung der Batterien einsetzt, desto schneller wird die Reaktion in den Zellen reduziert und kann ein thermisches Durchgehen (englisch „Thermal Runaway“ - sich selbst verstärkender, wärmeproduzierender Prozess) verhindert werden.
- Nur in seltenen Einzelfällen kann es zu einem Metallbrand (Lithium oder Aluminium) in der Batterie kommen.
- Das langfristige Kühlen der Batterie(en) ist wichtig, um Rückzündungen zu vermeiden.

Elektrische Gefahren

- Aufgrund der elektrischen Gefahren sind die Grundsätze der Brandbekämpfung in elektrischen Anlagen und die Einhaltung der Strahlrohrabstände nach VDE 0132 einzuhalten. [DIN VDE 0132 /2012/, /2014/]
- In Elektrofahrzeugen sind die Spannung führenden Teile orange gekennzeichnet.

Persönliche Schutzausrüstung

- Es besteht bei Bränden insbesondere moderner Fahrzeuge grundsätzlich das Problem, dass aufgrund der inzwischen verbauten Materialien erheblich erhöhte Rauch- und Energiemengen freigesetzt werden.

- Geringe Säuremengen und Schwermetalle, welche bei Fahrzeugbränden auftreten können, werden durch das Löschwasser stark verdünnt, können aber auch im Brandrauch enthalten sein.
- Umluftunabhängiger Atemschutz ist stets zu tragen. Schutzkleidung nach EN 469 bietet neben einem Wärmeschutz zudem auch einen gewissen Säureschutz um eine Kontamination der Haut zu verhindern.

Nutzung von Parkgaragen

- Nach derzeitigem Stand können aus Sicht des Arbeitskreises Vorbeugender Brand- und Gefahrenschutz Elektrofahrzeuge, wie auch deren VDE zertifizierte Ladestationen in üblichen Garagen ohne besondere Auflagen geduldet werden. Sie stellen nach bisherigen Erkenntnissen, im Vergleich zu konventionell angetriebenen Fahrzeugen, kein wesentlich erhöhtes Gefahrenpotential dar.

Ausstellungsnutzung in Ausstellungs- und Messehallen

- Entsprechend der Einschätzung der Garagennutzung können Elektrofahrzeuge, vorbehaltlich weiterer Erkenntnisse, auch in Ausstellungs- und Messehallen ohne erhöhte Anforderungen präsentiert werden.

Auswirkungen auf Löschanlagen und die Bauteilbemessung

- Ob durch die wesentlich erhöhte Energiefreisetzung Löschanlagen noch ausreichend bemessen sind oder ob die Bauteilbemessung nach der Einheitstemperaturkurve noch sachgerecht ist, muss noch näher analysiert werden.

Untersuchungs- und Forschungsbedarf

- Sind die Anforderungen der EN 469 (Schutzkleidung für die Feuerwehr zur Brandbekämpfung) unter Berücksichtigung möglicher gefährlichen Mengen an Säuren im Brandrauch ausreichend?
- Es werden Temperaturen von bis zu 1300°C an der Gebäudedecke erreicht. Mögliche Auswirkungen auf die Bauteilbemessung sollten untersucht werden.
- Wie verhalten sich Pouch-Zellen, die von mehreren Herstellern verwendet werden und deren Fahrzeuge bei Bränden im Vergleich zu anderen Li-Ionen-Batterietypen?
- Welche technischen und taktischen Möglichkeiten gibt es für die Feuerwehr um wirksame Löschmaßnahmen in (bestehenden) unterirdischen Garagen auch zukünftig sicherstellen und optimieren zu können (z.B. verbesserte Abführung Rauch und Wärme)?

[Emrich, R., Huss, S. /2015/] weisen darauf hin, dass gegenwärtig verschiedene Arten von Batterien in Fahrzeugantrieben im Umlauf sind, sodass eine allgemeingültige und abschließende Gefährdungsbeurteilung nicht sachgerecht erscheint.

Die Informationsschrift der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) befasst sich ebenfalls mit Rettungs- und Löscharbeiten mit alternativer Antriebstechnik (siehe Tabelle 4-7). [DGUV 205-022 /2012/]

Tabelle 4-7: Rettungs- und Löscharbeiten an PKW mit alternativer Antriebstechnik [DGUV 205-022 /2012/]

- Informationsschrift bezieht sich auf Serienfahrzeuge.
- Bei Kleinserien oder individuell nachgerüsteten Fahrzeugen kann sie nur als grobe Orientierungshilfe angesehen werden, da es sich um Einzellösungen handelt, die unter Umstanden nicht dem bekannten Standard der Automobilindustrie entsprechen.
- Gefahren, die generell an verunfallten/brennenden Fahrzeugen bestehen, sind ebenfalls zu beachten. Siehe hierzu die allgemein gültigen taktischen Standards zur Rettung von Personen aus PKW.
- Elektro-Hybridfahrzeugen können auch noch Stunden nach einem Unfall durch interne Reaktionen in Brand geraten. Abschleppdienste und die Polizei sollten auf diese Gefahr hingewiesen werden.
- Beschädigte Hochvolt-Batterien bzw. Teile davon gelten als Gefahrgut und dürfen daher nur von Fachkundigen verladen, auf offenen Fahrzeugen transportiert und im Freien gelagert werden.

Erste Maßnahmen

- Fahrzeug kann sich geräuschlos in Bewegung setzen, daher ein Wegrollen verhindern.
- Hochvolt-Anlage außer Betrieb nehmen (wenn möglich) und gegen Wiedereinschalten sichern (siehe Rettungsdatenblatt).

Weiterführende Maßnahmen

- orangefarbene Hochvoltkabel nicht durchtrennen und keine Manipulationen vornehmen.
- freigelegte Hochvolt-Batterien oder Teile davon können Spannung führen, die

Batterieflüssigkeit kann ätzend bzw. entzündlich sein, daher nicht ungeschützt berühren.

- Hochvolt-Batterien können durch ein Kältemittel bzw. Kühlmittel gekühlt sein, das im Beschädigungsfall austreten kann.
- Es ist nicht ausgeschlossen, dass verunfallte Fahrzeuge mit Hochvolt-Batterien auch später noch durch interne Reaktion in Brand geraten können. Polizei und Abschleppdienst auf diese Gefahr hinweisen.

Sonderfall: PKW im Wasser

- Auch bei Wassereintritt in die Hochvolt-Batterien besteht keine elektrische Gefährdung.
- Ein Wassereintritt in die Batterie kann eine Elektrolyse zur Folge haben.
- Hochvolt-Anlage außer Betrieb nehmen (wenn möglich).

Brennender Elektroantrieb

- Achtung Spannungen bis 1000V! Strahlrohrabstände einhalten (z.B. Wasser: Sprühstrahl - 1 m, Vollstrahl - 5 m)
- Hochvolt-Batterie mit viel Wasser löschen und auch nach dem Löschen noch ausreichend kühlen (Rückzündungsgefahr)
- Es ist nicht ausgeschlossen, dass Hochvolt-Batterien, die nicht unmittelbar vom Brand betroffen waren, auch später noch durch interne Reaktionen in Brand geraten.

4.1.4. Ladestationen für Elektrostraßenfahrzeuge

Die Richtlinie [VdS 3471 /2015/] “Ladestationen für Elektrostraßenfahrzeuge“ gibt einen Überblick über die verschiedenen leitungsgebundenen Ladebetriebsarten für Elektrostraßenfahrzeuge. Weiterhin wird auf das Laden von Pedelecs und E-Bikes eingegangen (siehe auch Abschnitt 4.2).

Es werden Hinweise zu den verschiedenen Lademöglichkeiten und den verschiedenen Umgebungen, in denen Ladestationen betrieben werden, gegeben.

Für Elektrostraßenfahrzeuge gibt es nach Tabelle 4-8 [VdS 3471 /2015/] folgende leitungsgebundenen Lademöglichkeiten. Die Möglichkeit des induktiven Ladens wird in dieser Richtlinie nicht behandelt.

Tabelle 4-8: Lademöglichkeiten von Elektrostraßenfahrzeugen nach [VdS 3471 /2015/]

- Laden über Haushaltssteckdosen oder CEE-Steckdosen
  - Da bei diesem Vorgang dauerhaft hohe Ladeströme fließen können, ist bei diesen beiden Ladebetriebsarten auf die Vermeidung einer Überlastung bestehender Installationen zu achten.
  - Ggf. sind vorhandene Stromkreise z.B. mit einer Fehlerstrom-Schutzeinrichtung zu ertüchtigen.
  - Neue Stromkreise, die für das Laden von E-Fahrzeugen vorgesehen sind, müssen nach [DIN VDE 0100-722 /2012/] errichtet werden.
  - Findet das Laden in geschlossenen Räumen statt ist, sofern vom Fahrzeughersteller vorgegeben, für eine ausreichende Be- und Entlüftung zu sorgen.
- Laden über Wechselstromeinrichtungen
  - Ladeeinrichtung nach [DIN EN 61851-1 /2012/] erforderlich.
  - Die Elektroinstallation ist nach [DIN VDE 0100-722 /2012/] zu errichten.
  - Findet das Laden in geschlossenen Räumen statt ist, sofern vom Fahrzeughersteller vorgegeben, für eine ausreichende Be- und Entlüftung zu sorgen.
- Laden über Gleichstromeinrichtungen

  - Ladeeinrichtung nach [DIN EN 61851-23 /2014/] erforderlich
  - Die Elektroinstallation ist nach [DIN VDE 0100-722 /2012/] zu errichten.
  - Findet das Laden in geschlossenen Räumen statt ist, sofern vom Fahrzeughersteller vorgegeben, für eine ausreichende Be- und Entlüftung zu sorgen.
- Laden in Gewerbe- und Industriebetrieben
  - Ladeplätze sind durch geeignete dauerhafte Markierungen gegenüber anderen Betriebsbereichen zu kennzeichnen.
  - In der direkten Umgebung des Ladeplatzes (Markierung) dürfen keine leicht entzündlichen Materialien gelagert werden.
  - In feuergefährdeten Betriebsstätten, explosionsgefährdeten oder explosivstoffgefährdeten Bereichen sind Ladestationen nicht erlaubt.
  - An geeigneter Stelle sind Feuerlöscher, z.B. ABC-Feuerlöscher, CO_2-Feuerlöscher vorzusehen.
  - Das Errichten von Brandmeldeanlagen ist zu empfehlen, um einen Brand frühzeitig zu detektieren und rechtzeitig zu bekämpfen.
- Laden in Mittel- und Großgaragen (ab 100 m² Nutzfläche)
  - Grundsätzlich ist die Garagenverordnung des jeweiligen Bundeslandes zu beachten.
  - Ladeplätze sind durch geeignete Markierungen gegenüber anderen Betriebsbereichen zu kennzeichnen.
  - Für Neuinstallationen wird das Laden über Wechselstrom- oder Gleichstromladeeinrichtungen empfohlen.
- Nach [DIN VDE 0100-722 /2012/] wird eine Überspannungsschutzeinrichtung im versorgenden Stromkreis empfohlen.

Beim induktiven Laden [DKE /2013/], dessen Marktreife für die nächsten Jahre erwartet wird, ist das induktive oder kabellose Laden. Beim induktiven Laden erfolgt die Energieübertragung über einen Luftspalt zwischen zwei sich gegenüberliegenden Spulen. Es wird daher keine Kabelverbindung benötigt, um die Verbindung des Fahrzeugs mit der Ladeinfrastruktur herzustellen. Dadurch kann beim induktiven Laden der Ladevorgang nahezu ohne Einwirkung des Nutzers automatisch erfolgen. Der Luftspalt kann 150 mm und mehr betragen. Bei der Ladestation von Elektrofahrzeu-

gen ist die Primärspule in der Stellfläche integriert. Die Sekundärspule befindet sich an der Unterseite des Fahrzeugbodens. Idealerweise wird das Fahrzeug so positioniert, dass sich die beiden Spulen direkt gegenüber stehen. Das gesamte Ladesystem besteht aus dem stationären Teil, der mit dem Stromnetz verbunden ist und dem mobilen Teil im Fahrzeug, das mit der zu ladenden Batterie verbunden ist. Die beiden Teile der Ladestation sind daher mechanisch getrennt und arbeiten physikalisch nur über das Magnetfeld zwischen den Spulen und kommunizieren beispielsweise über eine WLAN-Verbindung miteinander.

Nähere Details zum Induktiven Laden, auch W-Charge genannt, findet man bei W-Charge /2011/. Beim Vergleich sicherheitstechnischer Aspekte zwischen kabellosem und kabelgebundenen Laden ergeben sich nach [Charge /2011/] folgende Unterschiede.

Tabelle 4-9: Vor- und Nachteile des kabellosen sowie kabelgebundenen Ladens in Bezug auf die Sicherheit [Charge /2011/]

	Kabelloses Laden	Kabelgebundenes Laden
Vorteile	• keine freiliegenden Kontakte • unabhängig von Witterungsbedingungen	• keine signifikanten elektromagnetischen Felder
Nachteile	• Feldstärke muss Sicherheitskriterien entsprechen und validiert werden	• herumhängende Kabel im (halb-)öffentlichen Raum • Möglichkeit von freiliegenden Kontakten (z.B. bei defekten Kabeln). • Kriechströme bei Nässe • Vandalismus

4.2. Elektrofahrräder (Pedelec, E-Bike)

Nach dem Allgemeinen Deutschen Fahrrad-Club e. V. [ADFC /2015/] werden die verschiedenen Typen von Elektrofahrrädern wie folgt unterschieden:

- Pedelec (Pedal Electric Cycle)
  - Elektromotor bis maximal 250 Watt unterstützt den Fahrer während des Tretens und nur bis zu einer Geschwindigkeit von 25 km/h.
  - Wer schneller fahren will, ist auf die eigene Körperleistung angewiesen, die bei einem durchschnittlichen Radfahrer etwa 100 Watt beträgt.
  - Der Unterstützungsgrad kann in mehreren Stufen eingestellt werden und ist abhängig von der Pedalkraft oder der Trittfrequenz des Fahrers.
  - Es ist dem Fahrrad rechtlich gleichgestellt. Fahrer benötigen weder ein Versicherungskennzeichen noch eine Zulassung oder einen Führerschein.
  - Für sie besteht keine Helmpflicht oder Altersbeschränkung.
  - Dies gilt auch für Pedelecs mit Anfahrhilfe bis 6 km/h.

- Schnelle Pedelecs / S-Klasse
  - Die schnellen Pedelecs, auch Schweizer Klasse oder S-Klasse genannt, gehören nicht mehr zu den Fahrrädern, sondern zu den Kleinkrafträdern.
  - Die Räder funktionieren zwar wie ein Pedelec, aber die Motorunterstützung wird erst bei einer Geschwindigkeit von 45 km/h abgeschaltet.
  - Derzeit liegt die maximal erlaubte Nenn-Dauerleistung der Motoren bei 500 Watt.
  - Betriebserlaubnis beziehungsweise eine Einzelzulassung des Herstellers vom Kraftfahrtbundesamt (KBA) ist notwendig.
  - Das schnelle Elektrofahrrad braucht ein Versicherungskennzeichen.
  - Das Bundesverkehrsministerium (BMVI) sieht als bauartbedingte Höchstgeschwindigkeit die an, die beim Mittreten erreicht wird, also bis zu 45 km/h.
  - Daraus folgt, dass Fahrer mindestens 16 Jahre alt und in Besitz einer Fahrerlaubnis der Klasse AM sein müssen, zudem müssen sie einen geeigneten Schutzhelm tragen. Unklar ist, welche Art Helm als geeignet anzusehen ist.
  - Auf Radwegen darf man mit dem schnellen Pedelec auch dann nicht fahren, wenn sie für Mofas frei gegeben sind.

- E-Bikes im engeren Sinn
  - sind mit einem Elektromofa zu vergleichen und lassen sich mit Hilfe des Elektroantriebs durch einen Drehgriff oder Schaltknopf fahren, auch ohne dabei in die Pedale zu treten.
  - Wird die Motorleistung von 500 Watt und eine Höchstgeschwindigkeit von maximal 20 km/h nicht überschritten, gelten diese Fahrzeuge als Kleinkraftrad (früher: Leicht-Mofa).
  - Auch hier sind ein Versicherungskennzeichen, eine Betriebserlaubnis und mindestens eine Mofa- Prüfbescheinigung zum Fahren notwendig.
  - Man ist auf die eigene Leistungsfähigkeit angewiesen, wenn man schneller als 20 km/h fahren möchte.
  - Eine Helmpflicht besteht bei den E-Bikes nicht.

Tabelle 4-10 zeigt die Hinweise des Infocenters der R + V Versicherung zum Betrieb von E-Bikes und Pedelecs [R + V /2013/].

Tabelle 4-10: Hinweise des Infocenters der R + V Versicherung zum Betrieb von E-Bikes und Pedelecs [R + V /2015/]

- Gerät darf sich nicht in Reichweite von brennbaren Materialien befinden
- Der Akku braucht etwa zehn Minuten, um sich an die Raumtemperatur anzupassen, sonst kann er sich beim Laden aufblähen und entzünden.
- Akku möglichst draußen an einem wettergeschützten Platz aufladen
- Steht das E-Bike längere Zeit ungenutzt im Keller, kann sich der Akku tief entladen. Oft genügen schon zehn Wochen und er ist beschädigt. Dadurch steigt die Gefahr, dass der Akku in Brand geraten kann.
- Beim Kauf immer auf das GS-Zeichen achten. Das Prüfzeichen gewährleistet, dass der Hersteller alle Sicherheitsvorschriften eingehalten hat.
- Das E-Bike nur mit dem Originalgerät laden und qualitativ hochwertige Akkus und Ladegeräte verwenden.
- Um den Akku zu schonen, sollten Radfahrer ihn nie über 90 % auf und nicht unter 10 % entladen.
- Keine technischen Änderungen vornehmen, insbesondere nicht die Sicherheitseinrichtungen manipulieren – diese verhindern eine Überladung
- Nach einem Sturz oder Unfall den Akku unbedingt überprüfen lassen. Beschädigungen im Inneren können einen Brand auslösen – auch zu einem späteren Zeitpunkt
- Ideal zum Auftanken sind auch Ladestationen auf öffentlichen Plätzen oder vor Hotels

Die Richtlinie [VdS 3471 /2015/] “Ladestationen für Elektrostraßenfahrzeuge“ gibt ebenfalls einen Überblick über das Laden von Pedelecs bzw. E-Bikes. Im Gegensatz zum Elektro-PKW sind diese Ladegeräte nicht für den Einsatz bei allen Umgebungsbedingungen geeignet. So kann der Betrieb der Ladegeräte bei extremen Umgebungstemperaturen oder feuchten Umgebungen zu gefährlichen Betriebszuständen und zum Brand führen. Auch das Laden von Batterien mit Ladegeräten, die nicht vom Hersteller zugelassen wurden kann zu gefährlichen Betriebszuständen führen. Befinden sich brennbare Materialien in der Nähe von Batterien oder Ladegeräten kann sich schnell ein größeres Feuer entwickeln, wenn diese sich entzündet oder stark erhitzt haben. Um diese Gefährdungen zu vermeiden oder zu verringern sind die folgenden Maßnahmen gemäß Tabelle 4-11 einzuhalten.

Tabelle 4-11: Hinweise für das Laden von Pedelecs bzw. E-Bikes gemäß [VdS 3471 /2015/].

a. Herstellerangaben sind unbedingt zu beachten
b. Es dürfen nur vom Batteriehersteller zugelassene Ladegeräte verwendet werden
c. Vor jedem Laden und nach ungewöhnlichen Ereignissen, z.B. Unfall. Sturz, sind Ladegerät und Batterien auf sichtbare Beschädigungen zu untersuchen, z.B. abgeplatzte Teile, korrodierte Kontakte oder aufgeblähte Batterien
d. Beschädigte Batterien oder Ladegeräte dürfen nicht weiter verwendet werden
e. Es wird empfohlen, Batterien nicht unbeaufsichtigt, z.B. in der Nacht, zu laden. Wenn dennoch Batterien unbeaufsichtigt geladen werden, so wird das Laden in einer brandgeschützten Umgebung oder überwacht von einer Brandmeldeanlage empfohlen.
f. Batterien dürfen nur in dem Temperaturbereich geladen werden, der vom Hersteller zugelassen wurde
g. Batterien sind vor Frost zu schützen
h. Ladegeräte dürfen im Allgemeinen nur im Trockenen verwendet werden, z.B. Keller oder Garage, eine Verwendung im Freien ist nur gestattet, wenn die Ladegeräte gegen Feuchtigkeit durch wasserdichte Boxen, Fächer o.ä. geschützt sind oder es der Hersteller ausdrücklich zugelassen hat
i. Ein Wärmestau durch das Laden von Batterien in zu kleinen Boxen bzw. Fächern oder durch abgedeckte Batterien oder Ladegeräte ist zu vermeiden
j. Um eine Überlastung zu vermeiden, dürfen Ladegeräte nicht an Mehrfachsteck-

dosen betrieben werden

k. Ladegeräte und Batterien dürfen nicht in der Nähe von und nicht auf brennbaren Materialien betrieben werden
l. Batterien dürfen nicht in der Nähe brennbarer Materialien gelagert werden
m. Werden Pedelecs für einen längeren Zeitraum nicht benutzt, z.B. im Winter, ist zur Vermeidung einer Tiefentladung für eine Erhaltungsladung bzw. Stützladung der Batterie zu sorgen
n. Bei dem Transport des Pedelecs auf dem Auto, kann bei entsprechender Witterungslage das Risiko bestehen, das aufgrund der hohen Geschwindigkeit Feuchtigkeit in die Batterie eindringt, deshalb sollten die Batterien entfernt werden und geschützt vor, z.B. Kurzschluss, Feuchtigkeit, Stößen transportiert werden (Herstellerempfehlung beachten)
o. Es wird empfohlen, nur zertifizierte Batterien zu verwenden, z.B. nach dem BATSO-Standard [BATSO /2015/]
p. Batterien und Ladegeräte dürfen nicht zweckentfremdet verwendet werden

Nach Auskunft von [Anonym /2015/] im persönlichen Gespräch mit dem Autor dieses Forschungsberichtes treten immer mehr Schäden an den Lithium-Ionen-Batterien von Elektrofahrrädern auf. Insbesondere in der unteren Preisklasse erfolgt zum Teil keine Überwachung der Batterien durch ein Batteriemanagementsystem (BMS).

4.3. Schiffe (RoRo- und RoPax)

Nach Untersuchungsergebnissen von [Securius, P., Kähler, N. /2013/] geht durch den Transport von elektrisch angetriebenen Fahrzeugen (BEV - Battery Electric Vehicle und HEV - Hybrid Electric Vehicle) auf RoRo-[6] und RoPax-[7]Schiffen eine erhöhte Brandgefahr insbesondere dann aus, wenn diese zum Aufladen der Batterien an das Bordnetz angeschlossen werden.

Es wird erwartet, dass die überwiegende Zahl der Brände auf das Anschlusskabel begrenzt bleibt und sich keine gefährlichen Konsequenzen für Passagiere, Crew oder Schiff ergeben. Um die Gefahr von Kabelbränden möglichst gering zu halten, empfehlen die an der Studie beteiligten Fachleute, nur geprüfte bordeigene Kabel zu verwenden und die Kabel ausschließlich von geschultem Bordpersonal verlegen und anschließen zu lassen. [Securius, P., Kähler, N. /2013/]

In den Fällen, in denen eine Lithium-Ionen Batterie in Brand gerät ist zu beachten, dass ein solcher Brand sehr hohe Temperaturen erreicht, giftige Gase freisetzt und nicht löschbar ist. Bevor eine Batterie in Brand gerät, werden in den meisten Fällen Gase austreten, die mit speziellen Sensoren detektierbar sind. Derartige Sensoren werden bisher jedoch nicht auf Schiffen eingesetzt. Um die Ausbreitung eines Batteriebrandes wirksam zu verhindern, ist es erforderlich, die Umgebung des Brandes wirkungsvoll zu kühlen. Hierfür sind große Wassermengen erforderlich. [Securius, P., Kähler, N. /2013/]

In Brandlöschversuchen der Feuerwehr stellte sich Wasser als das effektivstes Brandbekämpfungsmittel heraus. Der Brand selbst kann mit Wasser zwar nicht gelöscht werden, jedoch kann durch den Kühleffekt (Wärmeabtransport) verhindert werden, dass benachbarte Batteriemodule durch Temperatureintrag von außen in den Thermal Runaway gelangen und Fahrzeugkomponenten in Brand geraten. Weiterhin kann hier der Einsatz von Hochdruckwassernebelanlagen sowie von Additiven zum Löschwasser sinnvoll sein. [Securius, P., Kähler, N. /2013/]

[6] RoRo sind Schiffe, die bewegliche Güter im Roll on Roll off -Verfahren transportieren. Die Ladung wird hierbei auf das Schiff gefahren.
[7] RoPax-Fähren sind RoRo-Schiffe mit Passagierkabinen.

Bel allen Bränden besteht nach [Securius, P., Kähler, N. /2013/] für die Erkundungs- und Rettungsmannschaften eine besondere Gefahr in den Fahrzeugdecks. Daher ist es aus Sicht der an der Studie beteiligten Fachleute wichtig, die Besatzungen über die von einzelnen Fahrzeugtypen ausgehenden Gefahren aufzuklären (Ausbildung) und die persönliche Schutzausrüstung entsprechend anzupassen. Weiterhin ist es wichtig, dass die Besatzung darüber informiert ist, ob und wo entsprechende Fahrzeuge an Bord sind. Eine eindeutige Kennzeichnung dieser Fahrzeuge für die Dauer der Überfahrt sollte in Betracht gezogen werden.

4.4. Passagier- und Frachtflugzeuge

Webster, H. /2004/ hat Untersuchungen zum Brandverhalten von Lithium-Metall-Batterien beim Transport in Passagier- und Frachtflugzeugen mit den Batterietypen CR2 und PL123A als Einzelbatterien und in Verpackungseinheiten durchgeführt.

Hierbei ging Webster, H. [2004] von folgendem Brandszenario aus:

Brand im Frachtraum, Brandbekämpfung mit Halon 1301 - Löschanlage[8]

In einem Versuchsraum mit einem Volumen von 1,8 m³ wurden die Batterien mit Brennwannen der Durchmesser: 13,3 cm und 27,3 cm) mit 50 ml bzw. 220 ml 1-Propanol für eine Dauer von 3 Minuten thermisch beaufschlagt.

Hierbei wurden folgende Parameter untersucht:

- Einfluss der Größe der Zündquelle
- Batterieanzahl
- Brandausbreitung zwischen den Batterien
- Auswirkung des Verpackungsmaterials (Wellpappkartons, einlagige Kartontrenn-streifen, Polyurethan-Schaum Polster)
- Temperaturanstieg im Versuchsraum
- Druckanstieg im Versuchsraum
- Löschwirkung von Halon 1301 Feuerlöschanlagen
- Mögliche Beschädigungen des Frachtflugzeuges

Webster, H. [2004] kommt bei den Untersuchungen mit Lithium-Metall-Batterien zu folgenden Ergebnissen:

- Eine relative kleine Zündquelle reicht aus, um Lithium-Primärbatterien in Brand zu setzen.
- Die äußere Kunststoffbeschichtung schmilzt sehr leicht, führt zum Verschmelzen angrenzender Batterien und entzündet sich.
- Wärmefreisetzung führt zur Selbstentzündung von Lithium.

[8] Bemerkung FFB:
Halon 1301 (Bromtrifluormethan CF3Br) als auch Halon 1211 (Bromchlordifluormethan CF2ClBr) ist durch das Montrealer Protokoll (1. 1.1989) verboten und als Löschmittel nur noch in Ausnahmefällen z.B. für militärische Anwendungen sowie in der Luftfahrt zugelassen.

- Der Lithiumbrand einer einzelnen Batterie erzeugt genügend Energie, um benachbarte Batterien zu entzünden.
- Der Brand breitet sich solange aus bis sämtliche Batterien verbrannt sind.
- Halon 1301 hat sich als unwirksam bei der Brandbekämpfung von Lithium-Primär-Batterien erwiesen.
- Halon 1301 scheint mit dem brennenden Lithium und dem Elektrolyt zu reagieren und führt zu einer Farbänderung bei der Funkenbildung des reagierenden Lithiums von weiß nach tiefrot jedoch ohne Auswirkung auf die Branddauer und –intensität.
- Durch den Löscheinsatz mit Halon wird die Temperatur im Frachtraum des Flugzeuges nicht unter die Selbstentzündungstemperatur abgekühlt. D.h. Batterien, die bisher nicht vom Brand betroffen waren können sich weiterhin entzünden.
- Bei der Entzündung von Lithium-Metall-Batterien werden brennender Elektrolyt und geschmolzene Lithiummetalltropfen versprüht.
- Je nach Dicke des Auskleidungsmaterials des Frachtraumes kann dieses hierdurch perforiert werden. Hierdurch kann das Löschmittel (hier Halon1301) entweichen und die löschwirksame Konzentration verringert werden. Weiterhin können sich Flammen durch die Perforationsöffnungen nach außen ausbreiten.
- Bei größeren Drücken werden die Druckentlastungsöffnungen im Frachtraum ausgelöst. Hierdurch wurde auch die löschfähige Konzentration verringert.
- Durch die Entzündung von Lithium-Primär-Batterien kann sich aufgrund des auftretenden Druckimpulses den Luftdruck im Frachtraum erhöhen.
- Das Entzünden von wenigen Batterien erhöhte den Druck in einem 10 m^3 Druckbehälter um mehr als 1 psi (0,069 bar = 6.900 Pa). Frachträume sind nur für Druckdifferenzen von ca. 1 psi ausgelegt. Dies kann zum Öffnen der Druckentlastungsöffnungen im Frachtraum und zur Verringerung der löschfähigen Konzentration von Halon 1301 führen.

Webster, H. [2006] hat ebenfalls Untersuchungen zum Brandverhalten von wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien beim Transport in Frachtflugzeugen mit dem Zellentyp 18650 als Einzelzellen und in Verpackungseinheiten durchgeführt.

Hierbei ging Webster, H. [2006] von folgendem Brandszenario aus:

Brand im Frachtraum, Brandbekämpfung mit Halon 1301 - Löschanlage[9]

In einem Versuchsraum mit einem Volumen von 1,8 m³ wurden die Batterien mit einer Brennwannen mit 13,3 cm Durchmesser und 50 ml 1-Propanol eine Dauer von 3 Minuten thermisch beaufschlagt.

Hierbei wurden folgende Parameter untersucht:

- Zellenanzahl
- Ladezustand der Zellen (50 % SOC, 100 % SOC)
- Brandausbreitung zwischen den Zellen
- Temperaturerhöhung im Versuchsraum
- Druckanstieg im Versuchsraum
- Löschwirkung von Halon 1301 Feuerlöschanlagen
- Selbstentzündung der Zellen
- Mögliche Beschädigungen des Frachtflugzeuges

Webster, H. [2006] kommt bei den Untersuchungen mit Lithium-Ionen-Zellen zu folgenden Ergebnissen:

- Eine relative kleine Zündquelle reicht aus, um die Lithium-Ionen-Zellen in Brand zu setzen.
- Zunächst Freisetzung einer kleinen Elektrolytmenge mit Entzündung und kleinem Druckimpuls, 20 bis 30 s später Freisetzung einer größeren Elektrolytmenge mit Entzündung und größerem Druckimpuls.
- Bei einigen Zellen arbeitete die Druckentlastung nicht ordnungsgemäß. Durch den Druckaufbau explodierte die Zelle und führte zu einem größeren Druckimpuls und Feuerball.

[9] Bemerkung FFB:
Halon 1301 (Bromtrifluormethan CF3Br) als auch Halon 1211 (Bromchlordifluormethan CF2ClBr) ist durch das Montrealer Protokoll (1. 1.1989) verboten und als Löschmittel nur noch in Ausnahmefällen z.B. für militärische Anwendungen sowie in der Luftfahrt zugelassen.

- Die Flamme einer einzelnen Zelle reicht aus, um benachbarte Zellen zum Abblasen von Elektrolyt und zur Entzündung zu bringen. Dieses setzt sich durch die Verpackungseinheit fort.
- Halon 1301 löscht den Elektrolyt-Flammenbrand.
- Aufgrund der hohen Lufttemperatur blasen weitere Zellen ab, entzünden sich jedoch aufgrund des Halons 1301 nicht.
- Die Auskleidung des Frachtraumes ist in der Lage, dem Brand von Zellen des Typs 18650 Zellen zu widerstehen.
- Das Abblasen von vier 18650 Zellen erhöhte den Druck in einem 10m³ Druckbehälter um mehr als 1 psi (0,069 bar = 6.900 Pa). Frachträume sind nur für Druckdifferenzen von ca. 1 psi ausgelegt. Dies kann zum Öffnen der Druckentlastungsöffnungen im Frachtraum und zur Verringerung der löschfähigen Konzentration von Halon 1301 führen.

4.5. Photovoltaik-Speicher

[Reeh, A., Thorns, J. /2014/] berichten über den Brand eines Photovoltaik-Speichers am 24.8.2013 in Filderstadt. Tabelle 4-12 geht auf einige Details zum Gebäude und Brandverlauf ein.

Tabelle 4-12: Brand eines Photovoltaik-Speichers am 24.8.2013 in Filderstadt. [Reeh, A., Thorns, J. /2014/]

- Zweigeschossiges Wohngebäude mit Dachboden und Keller
- Brandalarmierung: 19.45 Uhr: Rauchentwicklung aus Dach
- 5 min später Feuerwehr vor Ort
- Wechselrichter und DC-Freischaltstelle der Photovoltaikanlage und Stromspeicher (11,5 kWh, 440 V Gleichspannung, Metallgehäuse, 3 Lithium-Eisen-Phosphat-Batterien mit insgesamt 90 Zellen) im Dachboden installiert
- Keine Sicht durch starke Verrauchung, genaue Lage der stromführenden Leitungen und elektrischen Anlagenteile nicht mehr erkennbar
- Innenangriff wurde abgebrochen, da Sicherheitsabstand bei Brandbekämpfung im Bereich elektrischer nicht gewährleistet war
- Außenangriff durch das Dach aufgrund de Aufsparrendämmung nicht möglich
- Dann Außenangriff durch Zerstörung des Giebelfensters: Verwendung von Wasser (kein Einsatz von Löschschaum und Löschmittelzusatz F-500® aufgrund fehlender Erfahrung der Einsatzkräfte beim Ablöschen von Photovoltaikmodulen und Lithium-Ionen-Batterien), Kohlendioxid-Löscher und ABC-Pulverlöscher zeigte keine Löschwirkung
- Parallel zu den Löschmaßnahmen wurde die Hauptstromleitung am Hausanschlusskasten im Dachboden abgeklemmt (Stromzuführung zum Haus erfolgte über Dachständer)
- Feuerwehr beschränkte sich darauf, eine Brandausbreitung zu verhindern, während der Photovoltaik-Stromspeicher unter ständiger Druckbelüftung langsam ausbrannte (ca. 2 Std.)
- Brandursache mit großer Wahrscheinlichkeit technischer Defekt im Photovoltaik-Stromspeicher, genaue Brandausbruchsstelle konnte aufgrund des hohen Zerstörungsgrades nicht mehr festgestellt werden.

Nach [Kaiser, J. et al. /2015/] sah sich die Feuerwehr durch den Brand in Filderstadt erstmals mit einer Reihe spezifischer Gefahren und Unklarheiten bzgl. solcher Speichersysteme konfrontiert. Hierbei ergaben sich Fragen zur schnellen und einfachen Trennung des Hausstromnetzes vom Speicher, Photovoltaikanlage und öffentlichem Netz, das Nichterkennen beschädigter spannungsführender Leitungen insbesondere auf dem Boden, die den Einsatz von Löschwasser und –schaum verboten und das Fehlen geeigneter Gefahrenmerkblätter zum Batteriespeicher.

Nach gegenwärtigem Stand gibt es für solche Speichersysteme keine Komplettanbieter, die die leistungselektrischen Komponenten sowie die Lithium-Ionen-Zellen sämtlich in Eigenregie bauen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass keine einheitliche Lithium-Ionen-Zell-technologie existiert, sondern dass über verschiedene Elektrodenmaterialien, Elektrolyte und Zellkonstruktionen sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Zellen ergibt, die maßgeblich die Leistung, aber auch die Sicherheit bestimmen. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Lithium-Ionen-Zellen zeichnen sich einerseits durch eine Reihe von Vorteilen wie hohe Energie- und Leistungsdichte, hohe Zyklenlebensdauer und geringe Selbstentladung aus. Andererseits müssen sie dabei in einem bestimmten Betriebsfenster betrieben werden, dessen Grenzen nicht verletzt werden dürfen, da die Zellen sonst irreversibel geschädigt werden und unter Umständen Feuer fangen. Das heißt weiterhin, dass Lithium-Ionen-Zellen in Batteriemodulen nicht beliebig austauschbar sind, sondern nur dieselben Zelltypen desselben Herstellers verbaut werden dürfen. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Bei Zellbränden werden toxische Gase freigesetzt, unter denen neben organischen Verbindungen auch die sehr giftige Flusssäure (HF) oder Kohlenmonoxid (CO) entstehen. Viele Zelltypen enthalten darüber hinaus Nickel- und Cobaltoxide, die bei einem Zellbrand austreten bzw. mit dem Löschwasser ausgewaschen werden. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Steht ein solches Speichersystem dann z.B. auf einem Dachboden, drohen tiefer gelegene Stockwerke kontaminiert zu werden. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Neben dem Versagen von Lithium-Ionen-Zellen durch Kurzschluss muss ein Tiefentladen vermieden werden. Ein Batteriemanagementsystem (BMS) muss solche kritischen Zustände erkennen und das System sperren. Um eine Tiefentladung zu verhindern sollte im Systemaufbau ein Laden von Kleinspeichersystemen über das öffentliche Stromnetz ggf. über ein Notstromaggregat angetriebenen Generator vorgesehen werden. In Bezug auf Überladen dürfen die oberen Spannungsgrenzen der Zellen keinesfalls überschritten werden. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Die bei vielen Zelltypen vorliegende Obergrenze der Temperatur von 60°C kann z.B. bei stärkerer Sonneneinstrahlung auf Dachböden in Verbindung mit der Abwärme anderer überschritten werden. Hierbei ist der Einsatz einer ausfallsicheren Kühlung des Speichers zu überdenken. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Aufgrund des Einsatzes solcher Speichersysteme in engen geschlossenen Kellerräumen und Dachgeschossen sind im Vergleich zu Elektrofahrzeugen auf der Straße niedrigere Hazard Level nach EUCAR von maximal 2 („No leakage, no venting, no fire, no flame,…“) anzustreben. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Nach [Kaiser, J. et al. /2015/] stellt die Verwendung stationärer Speichersysteme über eine Dauer von 10 bis 20 oder sogar mehr Jahren hohe Anforderungen an sämtliche Systemkomponenten. Die elektronischen Überwachungs- und Steuerfunktionen müssen zu jedem Zeitpunkt zuverlässig funktionieren. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Ein Batteriemanagementsystem (BMS) ist unbedingt erforderlich um den Ladezustand, Ströme, Spannungen und Temperaturen jeder einzelnen Zelle (selten) oder üblicherweise nur an einigen kritischen Messpunkten im System zu ermitteln und zu prüfen. Es stellt sicher, dass bei alternden Zellen und auseinander driftender Zellkapazitäten und Innenwiederständen der Speicher in Summe immer noch optimal genutzt werden kann. Bei Auftreten von Störungen oder sicherheitsrelevanten Fehlern im Batteriesystem kann das BMS die Batterie vom übrigen System trennen. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Müssen Komponenten ersetzt werden, stellt sich bei den erwähnten Lebensdauern die Frage nach der Kompatibilität der Hardware. Erstens sollten nur Originalteile oder vom Hersteller zertifizierte von Drittanbietern zugelassen werden. Zweitens besteht die Gefahr, dass Hardwarehersteller vom Markt verschwinden oder die Produktion einzelner Bauteile ersatzlos einstellen und kein Ersatz geliefert werden kann. Standardisierung von Hardware kann in diesem Fall helfen, ist aber zum heutigen Zeitpunkt noch nicht erkennbar. [Kaiser, J. et al. /2015/]

[Kaiser, J. et al. /2015/] geht auch auf die Thematik Isolation ein. Das Außengehäuse muss stets spannungsfrei sein. Sollte es zu einer Flutung des Speichers aufgrund eines Rohrbruchs wegen Hochwassers oder auch Löschwasser kommen, sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen. Bei Eindringen von Wasser besteht die Gefahr des Kurzschlusses, der Tiefentladung und ggf. Knallgasbildung.

Das Gesamtsystem muss einen sicheren Betrieb auch bei Ausfall von mehr als einer Komponente garantieren können. [Kaiser, J. et al. /2015/]

Nach [Kaiser, J. et al. /2015/] wäre auch zu überdenken, zumindest größere Batteriespeichersysteme aus Sicherheitsgründen als elektrischen Anlagen in eigenen Betriebsräumen mit entsprechenden Kennzeichnungen und Warnhinweisen aufzustellen und zu betreiben. Des Weiteren wäre denkbar, autarke Druckentlastungsöffnungen vorzuschreiben, die ins Freie führen um Schäden an Gebäudekonstruktionen bei z.B. Kellerexplosionen von Gas-Luft-Gemischen bei einem Thermal Runaway vorzubeugen. Für Kleinspeichersysteme im Heim- und Privatbereich wären solche Vorgaben allerdings nicht mehr praktikabel bzw. überzogen. Ein geeigneter stabiler Batterieschrank ggf. mit Entlüftung nach außen oder Aufteilung einer größeren Batterie in kleinere Submodule mit entsprechenden Sicherheitsabständen wären die praktikableren Lösungsvorschläge.

Das Karlsruher Institut für Technologie hat eine einfache Checkliste entwickelt, die bei der Einschätzung der Sicherheit von Speichersystemen helfen soll (siehe *Abbildung 14*). [KIT /2014/], [Kaiser, J. et al. /2015/]

Karlsruher Institut für Technologie

Kurz-Checkliste für Li-Ionen-Heimspeicher

Technische Merkmale	Punktzahl
2 elektro-mechanische, stromlos offene Gleichstrom-Relais zur redundanten Abschaltung der Batterie	50
Über- und Unterspannungsüberwachung auf Zellebene mit redundanter Auslösung der Batterieabschaltung	10
Einzelzelltemperaturüberwachung an jeder Zelle oder „Current Interrupt-Device (CID)" in jeder Zelle	20
Sicherer Schutz vor einer Wiederinbetriebnahme nach Tiefentladung oder anderer signifikanter Schädigung der Batterie	20
Keine ungesicherte, direkte Parallelschaltung von Zellen ohne „Current Interrupt Device (CID)" in jeder Zelle	10
Aktive Stromregelung als Funktion von Zellspannung und Zelltemperatur	20
Metallisches, geschlossenes Batteriegehäuse, alternativ geschlossener Metallbatterieschrank	10
Transport-Tests nach UN38.3 für das Batteriesystem bzw. für ein Batteriemodul	10
Gesamtpunktzahl	

Wenn die Gesamtpunktzahl kleiner ist als 110, sollte das System detaillierter geprüft werden.

Die oben aufgeführten technischen Merkmale geben nur eine erste grobe Indikation zur Bewertung der sicherheitsrelevanten Baugruppen. Die Sicherheit wird darüber hinaus durch die Betriebsweise, den Aufstellungsort und die Installation beeinflusst und ist in jedem Fall separat zu prüfen. Zusätzlich müssen die geltenden internationalen Normen und Richtlinien (IEC, DIN EN, UN) erfüllt sein. Empfehlenswert ist ebenfalls die Zertifizierung gemäß Entwurf DIN EN 62619.

Karlsruhe © KIT 06/2014/01

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

www.kit.edu

Abbildung 14: Kurz-Checkliste für Lithium-Ionen-Heimspeicher [KIT /2014/], [Kaiser, J. et al. /2015/]

[BUW, GDV et al. /2014/] haben ein Merkblatt für den Einsatz an stationären Lithium-Solarstromspeichern erstellt. Die folgende Tabelle zeigt den wesentlichen Inhalt dieser Richtlinie.

Tabelle 4-13: Einsatz an stationären Lithium-Solarstromspeichern - Merkblatt für Einsatzkräfte [BUW, GDV et al. /2014/]

- Immer stärker werden alternative Energien wie Solarstrom oder Windkraft genutzt. Diese unterliegen jedoch räumlichen und zeitlichen Schwankungen.
- Für eine kontinuierliche Energieversorgung sind daher leistungsfähige und sichere elektrische Energie-Speicher erforderlich.
- Neben den bekannten Blei/Säure Akkumulatoren kommen zunehmend Lithium-Ionen-Batterien zum Einsatz.
- Die Anbindung an die Hauselektronik erfolgt über Wechselrichter.
- Solarspeicher werden mit integriertem und externem Wechselrichter angeboten.
- Solarspeicher sind nicht sofort als solche zu erkennen.
- Sie haben oftmals die Form von Schaltschränken oder Elektroanschlusskästen.
- Wandmontage oder Standgeräte
- Installationsort: In der Regel im Keller oder anderer geeigneter Raum
- In Gebäuden mit Photovoltaik-Anlagen kann zunehmend damit gerechnet werden, dass sich dort Speichersysteme befinden.
- Systeme
  - Wechselstromsysteme (AC-Systeme): Gleichstrom der PV-Anlage wird zunächst in Wechselstrom umgewandelt und den Verbrauchern zur Verfügung gestellt bzw. ins öffentliche Netz eingespeist. Zum Laden des Speichers wird der Wechselstrom wieder in Gleichstrom umgewandelt.
  - Gleichstromsysteme (DC-Systeme): Gleichstrom aus der PV-Anlage wird direkt zum Laden des Speichersystems verwendet und über den Wechselrichter des Speichersystems in das System des Gebäudes eingespeist.
  - Gleichstromleitungen sind in der Regel nicht freischaltbar und sollten daher so verlegt werden, dass im Havariefall keine Gefährdungen durch berührbare Spannungen hervorrufen können.
- Einige Speichersysteme erhalten die Wechselstrom-Versorgung im Inneren des Hauses auch bei Netzausfall (Netzfreischaltung) aufrecht.
- Speichersysteme und Zellen sind mittlerweile durch mehrere Sicherheitseinrichtungen geschützt.

- Durch Gehäuse und die enthaltenen organischen Lösungsmittel tragen die Lithium-Ionen-Batterien zur Brandlast bei.
- Sollte eine Zelle durch Wärme, Überladung oder mechanische Beschädigung zersetzen oder thermisch durchgehen, sind folgende Punkte zu beachten:
  - Entstehen von Temperaturen an der Oberfläche bis 800°C
  - Freisetzung von meist weiß / grauem Nebel (Elektrolyt und andere Zellbestandteile): Zündfähig, ggf. Stichflammenbildung
  - Elektrolyt enthält Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$), sehr wasserempfindlich.
  - Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF, => Flusssäure) und Phosphorsäure (H_3PO_4).
  - Ab 130°C beginnt die Zersetzung einer Lithium-Ionen-Zelle (=> hiervon abweichende Aussagen siehe Abschnitt 2.3.1 in diesem Forschungsbericht), Möglichkeit der Zersetzung der anderen Zellen.
  - Wasserstoffentstehung aufgrund von Elektrolyse, wenn Solarspeicher ganz oder teilweise überflutet wird - möglichst gute Lüftung unmittelbar ins Freie
  - Elektrische Gefährdung: Gleiche Vorgehensweise wie bei Photovoltaik-Anlagen bzw. Einsätzen im Niederspannungsbereich (Wechselspannung bis 1 kV oder Gleichspannung bis 1,5 kV)
  - Beachtung der Sicherheitsabstände zu spannungsführenden Teilen
  - Mindestabstände beim Mehrzweckstrahlrohr:
    - Sprühstrahl: 1 m
    - Vollstrahl: 5 m
  - Umluftunabhängiger Atemschutz und geschlossene Brandbekämpfungsbekleidung (Feuerwehrüberhose und – überjacke) – auch nach „Feuer aus“ und bei Aufräumarbeiten
  - Niederschlagen des Brandrauches mit Wasser-Sprühstrahl
  - Zur Verhinderung der weiteren Zersetzung von Zellen müssen die Zellen unmittelbar gekühlt werden. Das ist mit gasförmigen Löschmitteln nicht ausreichend möglich. Kohlendioxid als Löschmittel oder anderweitige Reduzierung der Sauerstoffkonzentration kann den eher unwahrscheinlichen Flammenbrand unterdrücken. Kathodenmaterial kann aufgrund des Sauerstoffgehaltes in den verwendeten Stoffen die Verbrennung auch ohne äußeres Sauerstoffangebot unterhalten.

- Kühlung über mehrere Stunden – regelmäßige Benetzung mit Wasser ist ausreichend
- Bei zuvor sehr hohen Temperaturen und großen Speichern ist ggf. auch über längeren Zeitraum (24 h) noch mit einer Zersetzung von Zellen zu rechnen.
- Eine interne Wärmefreisetzung lässt sich mit einer Wärmebildkamera nicht sicher erkennen.
- Orientierende Fluorwasserstoff-Konzentrationsmessungen
- Unmittelbarer Hautkontakt mit Zellbestandteilen oder verbrannten Zellkomponenten muss verhindert werden
- Bei Hautkontakt: Abspülen mit viel Wasser, Anwendung von Calciumgluconat-Gel um Fluorwasserstoff-Intoxikation entgegen zu wirken
- Ausgelaufener Elektrolyt mit Chemikalienbindemittel aufnehmen
- Einsatzstelle darf nur im gesicherten Zustand verlassen werden
- Spannungsfreiheit muss ggf. durch Fachfirma hergestellt werden
- Lagerung und Zwischenlagerung zerstörter oder beschädigter Lithium-Ionen-Speicher muss von Personen mit ausreichender Qualifikation nach Herstellervorgaben erfolgen
- Transport zerstörter oder beschädigter Lithium-Ionen-Speicher gemäß ADR Sondervorschrift 661 (s. auch Allgemeinverfügung zur Beförderung beschädigter oder defekter Lithium-Zellen nach BAM)

[BSW, KIT et al. /2014/] haben ebenfalls einen detaillierten Sicherheitsleitfaden zu Lithium-Ionen-Hausspeichern herausgegeben. Hervorzuheben ist hierbei ein Schutzzielkatalog, der für die jeweiligen Gefahrenquellen bei Lithium-Ionen-Batterien das angestrebtes Schutzziel, die entsprechenden Normen, mögliche präventive Maßnahmen und mögliche korrektive Maßnahmen aufzeigt. Zellbeschädigungen und Brände, die durch äußere Einflüsse auf die Zelle (z.B. Fehlbetrieb) entstehen, können durch gute Batteriekonstruktion, entsprechende Betriebsweise und Schutzelemente vermieden werden. Probleme innerhalb von Zellen, die durch mangelnde Herstellungs- und/oder Materialqualität, ggf. zusätzlich bauartbedingt verursacht werden, können durch Sicherheitsmechanismen außerhalb der Zellen kaum bis gar nicht eingedämmt werden.

Neben hochwertigen und gut aufeinander abgestimmten Elektrodenmaterialien mit hohem Reinheitsgrad sind auch die Herstellungsmethode und Gehäuseart entscheidend, um möglichst sichere Lithium-Ionenzellen zu fertigen.

Bei Tiefentladung ist das angestrebte Schutzziel die sichere und schnelle Abschaltung der Batterie nach dem Erreichen der Entladeschlussspannung und dass kein Wiedereinschalten nach Tiefentladung und ohne Überprüfung der Zellspannungen möglich ist. [BSW, KIT et al. /2014/]

4.6. Funkgeräte und Hör-/ Sprechgarnituren der Feuerwehr

Von der Projektgruppe Digitalfunk der Berliner Feuerwehr [BOS Berlin, /2014/] wurden zwei thermische Belastungstests an digitalen Handfunkgeräten (HRT), Handmikrofon (HBT) und Hör-/ Sprechgarnitur für Feuerwehrhelme (HSG) mit Lithium-Ionen-Batterien in einem Brandhaus durchgeführt. Der Brand wurde durch eine Gasflamme simuliert. Zur Temperaturmessung wurden Temperturmessstreifen auf die Geräte geklebt. Der zulässige Temperaturbereich wurde von den Herstellern für das HRT-Gerät mit – 20°C bis 50°C und für die HBT/HSG Geräte mit – 20°C bis 60°C angegeben. Im Brandraum betrug die max. Temperatur an der Decke ca. 240°C. Die Versuchsdauer betrug in Versuch 1: 15 min, in Versuch 2: 12 min.

In den Versuchen ergaben sich Temperaturerhöhungen am Akku der Handfunkgeräte auf ca. 70°C bei einer Umgebungstemperatur von 210°C und am Handmikrofon bzw. der Hör-/ Sprechgarnitur auf bis zu 110°C ebenfalls bei einer Umgebungstemperatur von 210°C Es wird allerdings erwähnt, dass die Dauer der Exposition nicht der realen Einsatzsituation (i.d.R. nur wenige Minuten) entspricht. [BOS Berlin, /2014/]

Bei den Geräten war keine Beeinträchtigung der Funktion feststellbar. Beim Handfunkgerät war unmittelbar nach dem Test der Akku nur handwarm. Der Test wird nach 12 Monaten wiederholt, um eine Langzeitwirkungen zu erkennen. [BOS Berlin, /2014/]

5. Brandszenarien – Branddetektion - Brandbekämpfung – Persönliche Schutzausrüstung - Löschmittel und Löschtechniken

5.1. Mögliche Brandszenarien

Nachfolgend werden einige mögliche Brandszenarien bei lithiumhaltigen Batterien aufgeführt, die unterschiedliche Anforderungen an die persönliche Schutzausrüstung und die Brandbekämpfungsmaßnahmen der Feuerwehreinsatzkräfte stellen.

- Brände von für Löschmaßnahmen frei zugänglichen Batterien
- Brände von Batterien im Fahrzeug eingebaut und unzugänglich für Löschmaßnahmen
- Brände in Garagen, Tiefgaragen, Parksystemen
- Brände in Werkstätten (KFZ, Elektrofahrräder etc., ggf. in großer Ansammlung)
- Brände in Lägern mit einer großen Anzahl von Batterien
- Brände in Wohngebäuden, Hotels
- Brände in Dachgeschossen (=> Energiespeicher für Photovoltaikanlagen)
- Brände in Kellerräumen sowie überflutete Kellerräume (=> Energiespeicher für Photovoltaikanlagen, Elektrofahrräder, Elektrowerkzeuge etc.)

Es liegen bislang nur relativ wenige öffentlich zugängliche und verwertbare Erkenntnisse z.B. zum Brandverhalten, zur Branddetektion, zu vorbeugenden Brandschutzmaßnahmen sowie zur Brandbekämpfung und Durchführung von Rettungsmaßnahmen von Personen durch Feuerwehr und Rettungsdienste bei lithiumhaltigen Batterien vor.

5.2. Persönliche Schutzausrüstung - Feuerwehr-Dienstvorschrift 500 (FwDV 500) und Arbeiten an HV Systemen

Entsprechend der Feuerwehr-Dienstvorschrift 500 [FwDV500 /2012/] müssen Feuerwehreinsatzkräfte im Brandfall zum einen gegen das Brandereignis selbst und im Fall vor lithiumhaltigen Batterien gegen chemische Substanzen (C-Einsatz) geschützt werden.

Für die Vorbereitung und Durchführung von Feuerwehreinsätzen sollen zur Beratung oder Mitwirkung sachverständige Stellen und fachkundige Personen herangezogen werden, die aufgrund ihrer besonderen Fachkenntnisse, Ausrüstungen, Einrichtungen oder sonstiger Mittel in der Lage sind, den Feuerwehreinsatz zu unterstützen. Die Notwendigkeit der Verwendung von Schutzanzügen resultiert aus den nachfolgend dargestellten Gefahrengruppen. [FwDV500 /2012/]

Gefahrengruppe I:

Bereiche, in denen die Einsatzkräfte ohne Sonderausrüstung tätig werden dürfen. Zur Vermeidung einer Inkorporation soll jedoch Atemschutz getragen werden. Allgemeine Verhaltensregeln für den Einsatz in Industrieanlagen oder Laboratorien sind zu beachten.

Gefahrengruppe II:

Bereiche, In denen die Einsatzkräfte nur mit Sonderausrüstung und unter besonderer Überwachung und Dekontamination/ Hygiene tätig werden dürfen.

Gefahrengruppe III:

Bereiche, in denen Einsatzkräfte nur mit Sonderausrüstung und unter besonderer Überwachung und Dekontamination/ Hygiene tätig werden dürfen und deren Eigenart die Anwesenheit einer fachkundigen Person (siehe Teil II) notwendig macht, die während des Einsatzes die entstehende Gefährdung und die anzuwendenden Schutzmaßnahmen beurteilen kann.

C-Gefahrstoffe können sehr unterschiedliche gefährliche Eigenschaften besitzen, die häufig auch bei einem einzigen Stoff in Kombination anzutreffen sind. Von den Stoffen können neben den Gefahren durch Inkorporation, Kontamination und gefährliche Einwirkung von außen außerdem Gefahren durch Entzündung, Brandausbreitung und Explosion sowie für die Umwelt ausgehen.

Es ist deshalb bei chemischen Gefahrstoffen von ganz besonderer Bedeutung, den Stoff zu Identifizieren und damit die spezifischen Gefahren abzuschätzen. Nur so können die notwendigen, zum Teil sehr speziellen Abwehrmaßnahmen getroffen werden. Damit gewinnen Informationssysteme und fachkundige Stellen bei C-Gefahrstoffen eine besondere Bedeutung.

Von der Feuerwehreinsatzleitung ist im Falle eines Brandes zu beurteilen, welche Körperschutzausrüstung zu tragen ist:

- **Körperschutz Form 1:** Die Form 1 schützt ausschließlich gegen eine Kontamination mit festen Stoffen und stellt einen eingeschränkten Spritzschutz dar. Sie ist weder flüssigkeits- noch gasdicht.
- **Körperschutz Form 2:** Die Form 2 schützt ausschließlich gegen eine Kontamination mit festen und begrenzt auch mit flüssigen Stoffen. Sie stellt einen erweiterten Kontaminationsschutz dar, ist aber nur eingeschränkt gasdicht. Sie ist für alle Einsatzsituationen zulässig, in denen nicht zusätzliche Gefahren das Tragen der Form 3 notwendig machen. Es bestehen für den Träger weiterhin Gefahren der Kontamination und Inkorporation bei gefährlichen Gasen und Dämpfen.
- **Körperschutz Form 3:** Die Form 3 schützt gegen eine Kontamination mit festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen. Sie ist einzusetzen, wenn Gefahren durch ABC-Gefahrstoffe einen umfassenden Schutz erforderlich machen. Chemikalienschutzanzüge sind in der Regel nur unzureichend gegen hohe Temperaturen (Brände, Heißdampf) oder tiefe Temperaturen (verflüssigte Gase) beständig. Anzüge können brechen, schmelzen oder an Beständigkeit verlieren. Wegen der Temperaturempfindlichkeit der CSA hat der Einsatzleiter über den Einsatz der Form 3 in solchen Fällen gesondert zu entscheiden.

Weiterhin ergibt sich bei HV-Systemen mit Lithium-Ionen-Batterien eine zusätzliche Gefährdung durch elektrischen Schlag, Kurzschlüsse und Störlichtbögen (siehe auch Abschnitt 4.1.2). Hier ist daher zusätzlich eine PSA wie z.B. Elektriker-Schutzhandschuhe, isolierende Schutzhelme mit Störlichtbogen-Visier, isolierende Werkzeuge, Abdecktuch zum Abdecken spannungsführender Teile erforderlich.

Man erkennt hier unmittelbar die Verantwortung von Einsatzleitern der Feuerwehr z.B. bei einem Brand einer größeren Menge von Lithium-Ionen-Batterien in einem geschlossenem Raum wie einem Lager oder einer Werkstatt, die geeignete Körperschutzform in Abhängigkeit von der Gefährdung durch Wärme, toxische und ätzende Substanzen sowie durch elektrische Gefährdung auszuwählen.

5.3. Branddetektion und Brandbekämpfung – Eignung von Löschmitteln

5.3.1. Branddetektion

Auf die spezielle Problematik der Detektion von versagenden lithiumhaltigen Batterien sowohl vor dem Brandstadium als auch bei Brandentstehung und der hierbei Freisetzung von Stoffen und Zersetzungsprodukten, die schwerer als Luft sind (z.B. Elektrolyt- und Lösemitteldämpfe, Chlorwasserstoff aus PVC-Leitungen, Kohlendioxid) oder Brandrauch- und Zersetzungskomponenten, die leichter als Luft sind (z.B. Kohlenmonoxid, Fluorwasserstoff) wurde bereits in Abschnitt 3.2 Lagerung von lithiumhaltigen Batterien eingegangen.

Hier sei insbesondere auf die Gefährdung von schlafenden Personen hingewiesen.
Die schweren Bestandteile können sich vor der Entzündung im Bodenbereich sammeln und quasi einen zündfähigen See bilden, der zunächst nicht von optischen Rauchmeldern an der Decke detektiert wird. Dies haben Überladeversuche an der FFB gezeigt.

Das Aufladen von z.B. Smartphone- oder E-Bike-Batterien im Schafzimmer (z.B. auch im Hotel) über Nacht ist daher aus Sicherheitsgründen zu überdenken.

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle auch auf die Anforderungen an elektrische Betriebsräume Verordnung des Ministeriums für Verkehr und Infrastruktur über elektrische Betriebsräume - EltVO – Baden-Württemberg [EltVO /2012/] verwiesen werden:
„Elektrische Betriebsräume müssen ständig so be- und entlüftet werden, dass die beim Betrieb der Transformatoren und Stromerzeugungsaggregate entstehende Verlustwärme, bei Batterien die Gase, wirksam abgeführt werden.“
Auch hierbei ist die Abführung von Stoffen, die leichter bzw. schwerer als Luft sind zu gewährleisten.

5.3.2. Brandbekämpfung

Zunächst soll auf Löschversuche an Lithium-Ionen-Antriebsbatterien der DEKRA Unfallforschung [Egelhaaf, M. et al. /2013/] hingewiesen werden, die gemeinsam mit der Daimler AG und der Deutschen ACCUmotive GmbH & CO. KG durchgeführt wurden. Tabelle 5-1 enthält Details zu den durchgeführten Versuchen.

Tabelle 5-1: Löschversuche an Lithium-Ionen-Antriebsbatterien [Egelhaaf, M. et al. /2013/]

Versuch 1: Löschmittel Wasser
Versuchsablauf: • Lithium-Ionen-Batterie (17,6 kWh, 175 kg, Gehäuse aus Karosserieblech, SOC = 95%) entsprechend der Einbaulage im Fahrzeug in speziell gefertigten Gestellen gelagert und über einer Brennwanne positioniert • Stützfeuer: Brennwanne mit 45 l n-Heptan, Brenndauer ca. 11 min • max. 750°C an der Unterseite der Batterie • Windeinfluss führt zu leichten Temperaturschwankungen • 8 min nach Zündung erste Reaktionen der Batterie • Kurzschluss, Durchbrennen des Batteriegehäuses mit Bildung eines kleinen Loches: ausströmendes Gas entzündet sich • Kurzes Öffnen der Überdruckventile, ausströmendes Gas brannte mit bis zu 2 m langen Flammen bei noch brennendem Stützfeuer ab • Kurzschlüsse führten zu weißen Stichflammen • etwas flüssiges Aluminium wurde innerhalb eines Radius von ca. 2 m aus dem Gehäuse geschleudert • 11 min: Batterie brennt nach Abbrand des Heptans eigenständig weiter jedoch mit deutlich geringerer Brandintensität (Flammenlänge: ca. 40 cm), relativ heller Rauch • 21 min: Löschbeginn mit CM-Strahlrohr • sehr starke Bildung von hellem Rauch • 30 min: nur noch minimale Rauchbildung • Löschdauer gesamt: 17 min 30 s • Löschwassermenge: 400 l • 3 Std. 30 min: Batterie wird in Wasserbad getaucht: Bildung von Gasblasen über mehrere Std.

- Sowohl Löschwasser als auch Einlagerungswasser könnten aufgrund einer Laboruntersuchung einer Kläranlage über das Kanalnetz zugeführt werden.

Versuch 2: Wasser mit Zusatz F500®

Versuchsablauf:

- Lithium-Ionen-Batterie (wie Versuch 1) entsprechend der Einbaulage im Fahrzeug in speziell gefertigten Gestellen gelagert und über einer Brennwanne (45 l n-Heptan, Brenndauer ca. 11 min) positioniert
- Stützfeuer: Wanne mit 45 l n-Heptan, Brenndauer ca. 11 min
- Brandverhalten der Batterie ähnlich Versuch 1
- 9 min: mehrere Kurzschlüsse, mehrfaches Öffnen der Überdruckventile, kurzfristig max. Temp. im Flammenbereich ca. 1300°C
- 20 min: Löschbeginn mit Hohlstrahlrohr
- beim ersten Kontakt mit dem Löschmittel: sofortiges Erlöschen der Flammen
- sehr starke Bildung von hellem Rauch
- 41 min: nur noch leichte Rauchentwicklung
- Löschwassermenge: 80 l
- Lagerung der Batterie in F500-Wasserbad über Nacht
- Bildung von Gasblasen wie bei Versuch 1 mit Wasser
- Chemische Analysewerte des Einlagerungswassers liegen über denen von Versuch 1 allerdings auch hier Einleitung in die Kläranlage möglich

Versuch 3: Wasser mit Zusatz FIRESORB®

Versuchsablauf:

- Lithium-Ionen-Batterie (wie Versuch 1) entsprechend der Einbaulage im Fahrzeug in speziell gefertigten Gestellen gelagert und über einer Brennwanne (45 l n-Heptan, Brenndauer ca. 11 min) positioniert
- Batterie zeigt intensiveres Brandverhalten als bei Versuch 1 und 2
- frühzeitigeres Öffnen der Überdruckventile
- Mehrere Kurzschlüsse führten zu kleineren Löschern im Gehäuse, Gausaustritt und Flammenbildung bis zu 1,5 m
- 20 min: Löschbeginn mit CM-Strahlrohr und C-Zumischer Z2R
- 40 min: nur noch leichte Rauchentwicklung
- Bildung von Gasblasen bei der Einlagerung im Löschmittelbad wie bei Versuch 1
- chemische Analysewerte des Einlagerungswassers unter denen von Versuch 1 und 2, Einleitung in die Kläranlage möglich

Nach [Egelhaaf, M. et al. /2013/] brannten bei allen drei Batterien nach Verlöschen der Zünd- und Stützfeuer die Batterien mit verminderter Intensität eigenständig weiter. Trotz der Bildung stichflammenähnlicher Flammen an den Überdruckventilen und dem Herausschleudern kleinerer Mengen flüssiger Metalle blieb das Brandgeschehen auf einen relativ kleinen Radius von etwa zwei Metern beschränkt. Es kam zu keinen Explosionen. Verglichen mit dem Abbrand von Benzin/Diesel oder auch einem Fahrzeugbrandes waren die Rauchbildung und die Wärmestrahlung während des selbständigen Brennens sehr gering. Die Temperaturen lagen tendenziell unterhalb derer brennender Kraftstoffe. Eine Brandausbreitung durch brennend wegfließende Betriebsstoffe ist bei Batterien nicht zu erwarten.

Im Brandfall ist der Einsatz von Wasser zur Brandbekämpfung möglich. Allerdings ist mit einem deutlich größeren Löschwasserbedarf als zur Bekämpfung brennender konventionell angetriebener Fahrzeuge zu rechnen. [Egelhaaf, M. et al. /2013/]

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die im Versuchsaufbau erfolgte direkte Kühlung der Akkus beim Einbau in einem Fahrzeug nicht möglich ist. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung des Wasserbedarfs. [Egelhaaf, M. et al. /2013/]

Der Einsatz geeigneter Additive kann hier helfen, den Wasserbedarf zu reduzieren und den Löscherfolg zu beschleunigen. Beide getesteten Additive haben in den Versuchen eine gute Wirkung gezeigt. [Egelhaaf, M. et al. /2013/]

Um das Löschmittel schnell an die Oberfläche des eingebauten Akkus zu bringen, können Löschmittelzusätze mit einer Netzmittelwirkung Vorteile haben. Dies trifft für F-500® zu, aber auch für konventionelle Mehrbereichsschaummittel. Mehrbereichsschaummittel wurden allerdings zum Vergleich nicht untersucht. [Egelhaaf, M. et al. /2013/]

Die Ergebnisse sind durch den Einsatz unterschiedlicher Strahlrohrtypen und unterschiedlicher Durchflussraten nur bedingt vergleichbar. [Egelhaaf, M. et al. /2013/]

[Görtz, R, Marx, T /2014/] kommen zu folgenden Schlussfolgerungen bei der Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien:

- Wasser oder wässrige Löschmittel, wie Schaum oder Gel, können nach derzeitigem Stand des Wissens die fortschreitende Zersetzung von Lithium-Ionen-Zellen am effektivsten bremsen oder stoppen.
- Wasser hat zudem den Vorteil, dass es gefährlichen Fluorwasserstoff aus den Rauchgasen auswäscht.
- Bei großen Bränden ist das Löschwasser entsprechend aufzufangen.
- Der Einsatz von Metallbrandpulver ist weder zweckmäßig noch notwendig. Da das Pulver nicht kühlt, hat dieses Löschmittel wenig Einfluss auf den weiteren Brandverlauf. Zudem wird die freigesetzte Flusssäure nicht gebunden.
- Der Einsatz gasförmiger, sauerstoffverdrängender Löschmittel unterdrückt den Brand des organischen Lösungsmittels und die freigesetzte Energie wird reduziert. Hier findet ebenfalls keine Kühlung statt und der Sauerstoff in der Zelle ermöglicht auch ohne äußeren Luftsauerstoff zumindest eine Teiloxidation des Lösungsmittels. Dies gilt auch für Löschpulver (ABC oder BC).

Nachfolgend werden in einer Zusammenstellung (Tabelle 5-2) von verschiedenen Autoren die unterschiedlichen Vorgehensweisen und die Bewertung unterschiedlicher Löschmittel bei der Brandbekämpfung von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien aufgeführt.

Tabelle 5-2: Brandbekämpfungsmaßnahmen und Einsatz von Löschmitteln bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien – Zusammenstellung von verschiedenen Autoren.

Literaturquelle	**Löschmittel**	**Beurteilung der Löschwirksamkeit**	**Ergänzende Bemerkungen**
Groiß, R., Jossen, A.: /2010/	Permanent-Inertisierung	durch Inertisierung wird dem Prüfobjekt Sauerstoff entzogen	• Kathodenmaterialien (pos. Elektrode) zerfallen spontan bei hohen Temperaturen und geben Wärme und Sauerstoff ab • max. Energieabgabe wird auf Reaktion des Lithiums und der Kathode begrenzt • Elektrolyt und negative Elektrode können ohne Sauerstoff nicht verbrennen
	Stickstoff, Kohlendioxid	geringe Kühlwirkung	eher zur Spülung der Versuchskammer geeignet statt als Löschmittel
	Wasser	Sehr gute Kühlwirkung	• problematisch: Leitfähigkeit, elektrische Sicherheit • Bildung von Knallgas bei Kontakt mit Lithium • in Verbindung mit Leitsalz entsteht HF
	Quarzsand	Kühlwirkung aufgrund von Wärmeentzug durch Schmelzen	• relativ inert • hohe Wärmekapazität • Sandreservoir kann im Brandfall über dem Prüfling entleert werden

Egelhaaf, M. et al. /2013/	Wasser	geeignet	• Löschversuche an frei zugänglichen Lithium-Ionen-Antriebsbatterien • Brandgeschehen blieb auf einen Radius von ca. 2 m beschränkt • Löschwasser konnte nach Laboruntersuchung in die Kläranlage direkt eingeleitet werden • geeignete Additive können des Löschwasserbedarf reduzieren und Löscherfolg beschleunigen • Bei im Fahrzeug eingebauten Batterien ist die direkte Kühlung nicht möglich.
	Wasser mit Zusatz F500®	geeignet	
	Wasser mit Zusatz FIRESORB®	geeignet	
AGBF, DFV /2014/	Wasser mit und ohne Netzmittelzusatz	geeignet	• Wasser ist als Löschmittel die erste Wahl • Langfristiges Kühlen der Batterien ist wichtig, um Rückzündungen zu vermeiden • Aufgrund der elektrischen Gefahren ist die [DIN VDE 0132 /2012/, /2014/] einzuhalten
E DIN VDE 0132 /2014/	Wasser, Schaum, Druckluftschaum, Löschpulver, Kohlendioxid	siehe ergänzende Bemerkungen	**Elektro- und Hybridfahrzeuge:** • Brände können mit Wasser gelöscht werden • Selbstentzündung der Batterie ist nach Beschädigung auch zeitversetzt möglich **Batterieanlage:** • Spannung bleibt in der gesamten von der Batterieanlage versorgten elektrischen Anlage bestehen • Gefährdung durch Lichtbogen oder Kurzschluss oder beim Abschalten • Abschalten in der Regel nicht möglich • Sind elektrische Anlagen bereits überflutet, dürfen diese Bereiche nur nach festgestellter Spannungsfreiheit betreten werden. • Zulässige Annäherung in Niederspannungsanlagen beim Erkunden und Retten (Wechselspannung (AC) bis1000 V, Gleichspannung (DC) bis 1500 V): 1 m • Löschmittel sind unter Beachtung ihrer Eignung und evtl. Einsatzbeschränkungen auszuwählen • Mindestabstände zum Löschen mit C-Strahlrohr bei Wasser: o Sprühstrahl: 1m o Vollstrahl: 5 m o Brandbekämpfung im Bereich elektrischer Anlagen möglichst mit Sprühstrahl • Mindestabstände zum Löschen mit B-Strahlrohr bei Wasser: o Sprühstrahl: 1m

			o Vollstrahl: 5 m • Mindestabstände zum Löschen mit Schaumstrahlrohr: o Einsatz nur in spannungsfreien Anlagenteilen • Mindestabstände zum Löschen mit Druckluftschaum, C-Kupplung ≤ 235 l/min o Sprühstrahl: 1m o Vollstrahl: 5 m • Löschpulver o Einsatz nur mit Zustimmung des Anlagenbetreibers o Mindestabstand: 1m • Kohlendioxid o Anwendung bei unter Spannung stehenden Anlagen unbedenklich o Mindestabstand: 1m o CO_2 ist schwerer als Luft o ab 5 Vol-.% gesundheitsgefährdend, ab 8 Vol-.% lebensbedrohlich, Vorsicht bei Verwendung in engen, schlecht belüfteten Räumen
VDA /2013/	Wasser	geeignet	• Wasser ist als Löschmittel zu bevorzugen, da dieses auch kühlend auf den HV-Speicher wirkt. • Es ist mit viel Wasser zu löschen bzw. zu kühlen.
DGUV 205-022 /2012/	Wasser	geeignet	• Spannungen bis 1000 V, Strahlrohrabstände einhalten, Wasser Sprühstrahl: 1 m, Vollstrahl: 5 m • Hochvolt-Batterie mit viel Wasser löschen und auch nach dem Löschen noch ausreichend kühlen (Rückzündungsgefahr)
Lambotte, S.: /2012/	Wassernebel	geeignet	Untersuchung wurde mit einzelnen Handy-Akkus durchgeführt • starke Kühlwirkung • erstickende Wirkung • wirksam zumindest bei Bränden von Kleinakkus in kleinen Mengen

LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H. /2011/	Wasser	• geeignet, • gute Kühlwirkung	Grundsätzlich Brand zunächst mit Wasser bekämpfen Vorteile: • geschädigte Zellen, deren Gehäuse offen ist, werden durch Wasser entladen • Brände müssen mit sehr großen Mengen Wasser bekämpft werden: Kühlung, Vermeidung von Kettenreaktionen • Entstehung von Wasserstoff möglich, Knallgasbildung
	Sand, Metallbrandpulver oder ähnliche Substanzen	• kaum Kühlwirkung • Sauerstoffverdrängung durch Abdecken	• beim Entfernen der Abdeckung kann durch die schlagartige Sauerstoffzufuhr zum noch heißen Schwelherd eine starke Verpuffung auftreten
	Wasser mit Löschmittelzusätzen	• Erhöhung des Wärmeüberganges an das Löschmittel • gute Löschwirkung	• Hierbei ist zu beachten, dass nur Löschmittel ohne umweltschädliche Inhaltsstoffe verwendet werden dürfen • Beispiele: Cold-Metal® oder F-500®
LFS-BW, DEKRA, WBZU /?/	Wasser mit Löschmittelzusatz	geeignet	Hybridantrieb • Hauptrisiken sind hohe Spannungen und Elektrolyte aus der Batterie • Die Schutzabstände nach DIN VDE 0132 „Brandbekämpfung im Bereich elektrischer Anlagen“ sind einzuhalten, bis das Fahrzeug freigeschaltet ist • Im Bereich der Batterie nur mit Schutzbrille, Visier und Handschuhen arbeiten, Hautkontakt mit austretender Batterieflüssigkeit vermeiden • brennende Batterien nach Möglichkeit ausbrennen lassen • brennende Batterien abhängig von der Art der Batterie mit Pulver oder bei Li-Ionen-Batterie mit Wasser mit Zusatzmittel (z.B. F-500®) löschen
Görtz, R, Marx, T /2014/]	Wasser, wässrige Löschmittel (Schaum, Gel)	wirksam	• Wasser hat Vorteil des Niederschlagens von HF aus den Rauchgasen • bei großen Bränden muss Löschwasser aufgefangen werden.
	Metallbrandpulver	weder zweckmäßig noch notwendig	• keine Kühlwirkung • HF wird nicht gebunden
	gasförmige, sauerstoffverdrängende Löschmittel	unterdrückt den Brand des organischen Lösungsmittels	• freigesetzte Energie wird reduziert • keine Kühlwirkung • Sauerstoff in der Zelle ermöglicht auch ohne äußeren Luftsauerstoff Teiloxidation des Lösungsmittels
	Löschpulver ABC	Aussage wie bei	Aussage wie bei gasförmigen

	oder BC	gasförmigen Löschmitteln	Löschmitteln
Webster, H. /2004/	Halon 1301	unwirksam bei Brand von Lithium-Metall-Batterien	Untersuchungen zum Brandverhalten von Lithium-Metall-Batterien in Frachtflugzeugen (CR2 und PL 123 A Batterien)
Webster, H. /2006/	Halon 1301	Wirksam bei der Unterdrückung des Elektrolyt-Flammenbrandes	Untersuchungen zum Brandverhalten von Lithium-Ionen-Batterien in Frachtflugzeugen (18650 Zellen), Halon 1301 hat keinen Kühleffekt und verhindert nicht die Elektrolytfreisetzung aus aufgeheizten Zellen.
Boeing 787 /2013-2/	Halon	unwirksam bei Brand von Lithium-Metall-Batterie	Handfeuerlöscher
	Wasser	wirksam bei Brand von Lithium-Metall-Batterie	Sprühwasser über Wandhydrant
Securius, P., Kähler, N. /2013/	Wasser,	effektivstes Brandbekämpfungsmittel	• Brand selbst kann mit Wasser zwar nicht gelöscht werden, jedoch kann durch den Kühleffekt (Wärmeabtransport) verhindert werden, dass benachbarte Batteriemodule durch Temperatureintrag von außen in den Thermal Runaway gelangen und Fahreugkomponenten in Brand geraten. • Weiterhin kann hier der Einsatz vonHochdruckwassernebelanlagen sowie von Additiven zum Löschwasser sinnvoll sein.
VdS 3103 /2012/	Wasser (Sprinkler- oder Sprühflutanlage)	Denkbare Schutzmaßnahmen bei der Lagerung	
	Inertgas-Löschanlage		
	Sauerstoffreduzierungsanlage		
Saupe, A. et al.: /2015/	PyroBubbles® (Hohlglasgranulat, Hauptbestandteil: Siliziumdioxid)	keine Angabe zur Löschwirksamkeit	• Herstellerangaben: Löschmittel für feste und flüssige brennbare Stoffe (Brandklassen A, B, D, F) Korngröße: 0,5 – 5 mm, Temperaturbeständig bis ca. 1.050°C, wiederverwendbar • nach Thermal Runaway Reaktion in Transportbox wurde max. zulässige Außenwandtemperatur von 100°C nicht überschritten.

AUVA /2014/	Wasser	wirksam (jedoch nicht wirksam wenn Lithium Metall Batterie)	kleine überschaubare Brände kann man mit reichlich Wasser löschen (z.B. Laptop, Fotoapparat, Handy)
	Sand	Verwendung möglich	• reagierende Lithium-Batterien können – mit äußerster Vorsicht – in ein Sandbett (auch: Betonfläche) überführt werden. Im Idealfall zumindest Gesichtsschutz und Handschutz benützen. Sofern möglich, unbedingt in der Nähe befindliche brennbare Materialien entfernen. • Das Wegfliegen brennender Batterieteile kann zur raschen Brandausbreitung führen. Das Abdecken mit einer Brandschutzdecke kann dagegen helfen.
VdS 2380 /2014/	Feuerlöschanlagen mit nicht verflüssigten Inertgasen: z.B. Stickstoff, Argon; Inergen®	siehe ergänzende Bemerkungen	kein Einsatz bei • Chemikalien, die Sauerstoff abgeben können • Oxidationsmittel enthaltende Gemische • Chemikalien, die sich selbst thermisch zersetzen können • reaktionsfreudigen Metallen • festen Stoffe, in denen Brände schnell tief sitzend werden können.
VdS 3527 /2007/	Inertisierungs- und Sauerstoffreduzierungsanlagen		• Inertisierungs- und Sauerstoffreduzierungsanlagen haben die Aufgabe, durch Hinzugabe von Inertgasen (CO_2, Stickstoff, Edelgase) die Bildung explosionsfähiger Gemische oder die Entstehung bzw. Ausbreitung offener Brände zu verhindern. • Inertisierungs- und Sauerstoffreduzierungsanlagen haben nicht die Aufgabe, Brände zu löschen. • Das ausgewählte Inertgas darf mit den im Schutzbereich vorhandenen Materialien und Stoffen nicht reagieren. • Beispielsweise sind bei Stäuben von Metallen (wie Magnesium, Aluminium) Reaktionen mit Wasser und $C0_2$ und in Einzelfällen auch mit Stickstoff möglich. • Bei gleichzeitigem Vorhandensein gasförmiger, staubförmiger und/oder nebelförmiger brennbarer Stoffe ist zur Ermittlung der höchstzulässigen Sauerstoffkonzentration die Komponente mit der niedrigsten Sauerstoffgrenzkonzentration zugrunde zu legen. • Um die Entstehung einer Explosion aufgrund vorhandener Anbackungen und Glimmnester zu

			verhindern, muss der Sauerstoffgehalt in der Regel auf 4 Vol.-% abgesenkt werden. Bei Magnesium gemäß VDI 2263 auf 3 Vol.-% Sauerstoff.
Kunkelmann, J.: /2010/	Löschgaszusammensetzungen mit Stickstoff		Stickstoff reagiert mit brennenden Metallen zu Metallnitriden, z.B. exotherme Reaktion mit Lithium zu Lithiumnitrid (leichtentzündlich), Reaktion erfolgt bereits langsam bei Raumtemperatur Einsatzmöglichkeit bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien ist zu überprüfen bzgl.: • Löschwirkung auf die brennende Batterie • Entzündung benachbarter Brandlast

5.4. Löschmittel – Umweltrelevante Gesichtspunkte

Neben der Freisetzung toxischer Substanzen beim Versagen bzw. Brand von lithiumhaltigen Batterien sind bei der Brandbekämpfung auch der Einsatz von Löschmitteln in Bezug auf umweltrelevante Gesichtspunkte wie Löschwasserrückhaltung und die Bildung von Zersetzungsprodukten beim Löschvorgang zu berücksichtigen.

Nachfolgend wird ein Auszug aus [Kunkelmann /2014/] aufgeführt, der sich mit der Thematik „Kontamination von Löschwasser“ befasst:
Nach [Rodewald und Rempe /2005/] ist es besonders wichtig, bei Brandeinsätzen darauf zu achten, wohin das verschmutzte und möglicherweise mit Chemikalien, Mineralölen oder sonstigen Giften verunreinigte Löschwasser fließt. Bei Bränden werden verbrannte oder unverbrannte Stoffe und Pyrolyseprodukte freigesetzt, die mit dem Löschwasser weggespült werden und das Oberflächen- oder Grundwasser schädigen bzw. die Kläranlagen überlasten. Eine wichtige Aufgabe des Einsatzleiters beim Feuerwehreinsatz besteht darin, den Abfluss des Löschwassers zu kontrollieren und ggf. notwendige Schutzmaßnahmen zu ergreifen, um das Löschwasser aufzufangen und einer Entsorgung zuzuführen.

Nach [de Vries /2008/] muss grundsätzlich ebenfalls davon ausgegangen werden, dass von jeder Brandstelle kontaminiertes Löschwasser abfließen kann. Werden dem Löschwasser Tenside zugesetzt und Netzwasser und / oder Schaum verwendet, so erhöht sich die Schadstofffracht im abfließenden Löschwasser. Zum einen resultiert dies aus der Aquatoxizität der Schaummittel, zum anderem können Tenside die Auswaschung von Toxinen aus dem Brandgut erhöhen. Hierbei ist davon auszugehen, dass das Löschwasser in Gebäuden zur Kontamination der Bausubstanz und der Einrichtungsgegenstände führt sowie in das Erdreich, in die Vegetation und das Grundwasser gelangt. Die Feuerwehreinsatzkräfte sind durch Schadstoffeintrag in die Feuerwehrschutzkleidung und auf ungeschützte Körperpartien gefährdet.

Bei der Verwendung von Schaummittel zur Brandbekämpfung ist darauf zu achten, dass dieses nicht ins Trinkwasser gelangt. Ein Großteil der bestehender Gewerbebetriebe, Speditionen und Wohngebäude werden jedoch z. Zt. von den Auflagen zur Löschwasserrückhaltung nicht erfasst.

An dieser Stelle sei auch auf die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen hingewiesen, die z.B. beim Löscheinsatz durch die Feuerwehr eine bedeutende Rolle spielt.

Gemäß der allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen WGK [VwVwS /1999/, /2005/] sind wassergefährdende Stoffe feste, flüssige und gasförmige Stoffe, die geeignet sind, nachhaltig die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers nachteilig zu verändern [VwVwS /1999/, /2005/].

Wassergefährdende Stoffe werden entsprechend ihrer Gefährlichkeit in eine der folgenden Wassergefährdungsklassen eingestuft:

WGK 3: stark wassergefährdend
WGK 2: wassergefährdend
WGK 1: schwach wassergefährdend

Nicht wassergefährdend sind Gemische, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

a) Der Gehalt an Komponenten der WGK 1 ist geringer als 3 % Massenanteil.
b) Der Gehalt an Komponenten der WGK 2 und 3 ist geringer als 0,2 % Massenanteil.
c) Es sind keine Komponenten der WGK 3, krebserzeugende Komponenten oder Komponenten unbekannter Identität zugesetzt.
d) Dem Gemisch sind keine Dispergatoren zugesetzt.

Auf Basis der Grundgesetzänderung zum 01. September 2006 und dem neuen Wasserhaushaltsgesetz (WHG) vom 31. Juli 2009 erlässt die Bundesregierung zurzeit eine neue Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen [AwSV /2013/, /47/]. Die AwSV /2013/ (Entwurf vom 22.7.2013) wird bundesweit einheitliche Anforderungen an Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen festlegen und die bisher gültigen unterschiedlichen Anlagenverordnungen der einzelnen Bundesländer ablösen. Außerdem wird die AwSV grundsätzlich die Einstufung von Stoffen, Gemischen und Abfällen in WGK regeln.

Nach ZVEI /2012/ hat die REACH-Verordnung (Europäische Chemikalienverordnung) (1907/2006/EC) die EU-Richtlinie zu Sicherheitsdatenblättern (91/155/EU) abgelöst. Sowohl die nun gültige REACH-Verordnung als auch die nun nicht mehr gültige Richtlinie fordern die Erstellung und Aktualisierung von Sicherheitsdatenblättern für Stoffe und Zubereitungen. Für Erzeugnisse/Produkte - wie Lithiumbatterien - sind nach europäischem Chemikalienrecht keine EU-Sicherheitsdatenblätter erforderlich.

6. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien an der FFB

6.1.1. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien

An der Forschungsstelle für Brandschutztechnik am KIT wurde ein Versuchsstand zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei der thermischen Beanspruchung von kleinen Lithium-Ionen-Batterien/ -Zellen und Lithium-Metall-Batterien sowohl in normaler Luftatmosphäre als auch in reduzierter Sauerstoffatmosphäre sowie zur Untersuchung der Löschwirksamkeit verschiedener Löschmittel errichtet.

Die nachfolgende Bild- und Textdokumentation in Tabelle 6-1 veranschaulicht den Versuchsaufbau, die Messtechnik und die Versuchsparameter.

Die Untersuchungen werden zum gegenwärtigen Zeitpunkt begonnen und im Jahre 2016 weitergeführt.

Beispielhaft wird in Tabelle 6-2 das thermische Durchgehen einer Lithium-Ionen-Batterie (Zylind. Zelle: Typ 18650) und in Tabelle 6-3 das thermische Durchgehen einer Lithium-Metall-Batterie (Fotobatterie: Typ CR-123A) gezeigt.

Tabelle 6-1: Versuchsaufbau zur Durchführung von Versuchen mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien. [FFB]

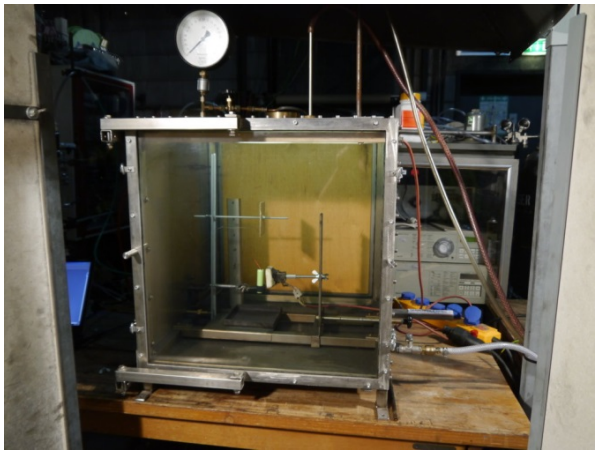


Abbildung 15: Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung sowie der Brandbekämpfung bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien an der FFB

Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei Lithium-Ionen-Batterien (Akkus) und Lithium-Metall-Batterien
Versuchsraum: Abmessungen
L * B * H: 600 mm * 600 mm * 600 mm (0,22 m^3),

Der Versuchsraum ist für die Brandversuche hermetisch geschlossen, lediglich eine Druckentlastungsöffnung ist vorhanden.

Untersuchungsparameter:

- Thermische Belastung: Wärmestrahler (Keramikstrahler, 6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 660 °C
- alternativ: Versagen aufgrund von z.B. Kurzschluss (z.B. aufgrund versagender elektrischer Bauteile und Sicherheitseinrichtungen)
- Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre
- Brand- und Rauchausbreitung in reduzierter Sauerstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Konzentrationen von Stickstoff, alternativ Argon
- Brand-und Rauchausbreitung beim Einsatz von Wasser in Form von Wassernebel bzw. Sprühwasser
- Brand- und Rauchausbreitung beim Einsatz von Wasser in Form von Wassernebel bzw. Sprühwasser mit Zusätzen, z.B. Mehrbereichsschaummittel, F500®
- Entzündung benachbarter Brandlast bei den unterschiedlichen Brandbekämpfungsmethoden und Raumbedingungen

Messtechnik: Temperatur, Druck, O_2-, CO-, CO_2–Konzentration, Brandrauchanalyse mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR),
Foto- und Videodokumentation

Tabelle 6-2: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie (Zylindrische Zelle: Typ 18650) in normaler Luftatmosphäre. [FFB]

Beispiel eines Versuches mit Lithium-Ionen-Batterie (FFB)

Zylindrische Zelle: Typ 18650

- Spannung: 3,7 V, Kapazität 2.200 mAh
- Abmessungen: Durchm.: 18 mm, Höhe: 65 mm
- Anode: Kohlenstoff
- Kathode: Lithium-Cobaltdioxid ($LiCoO_2$)
- Elektrolyt: Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC)
- Leitsalz: Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$)

Versuchsbedingungen

- Thermische Belastung: Aufheizung der Batterie mit Keramikstrahler (6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 660 °C, Abstand: 1,5 cm
- Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre

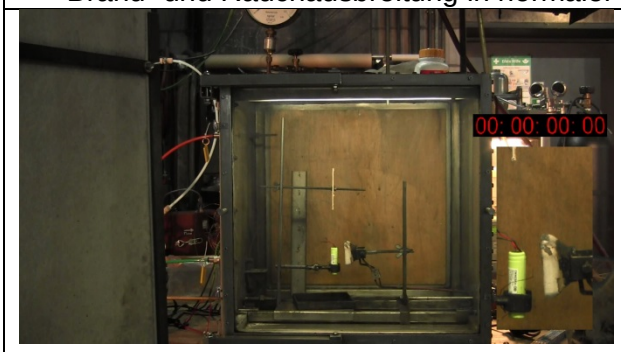
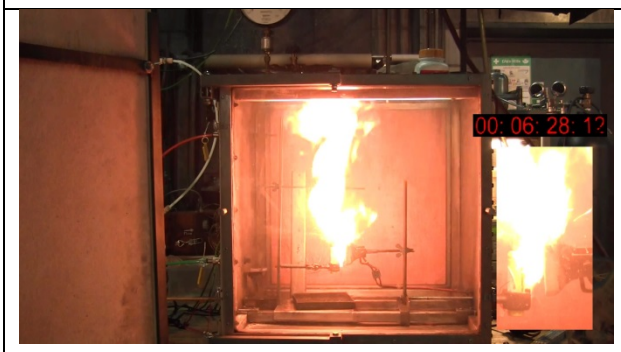
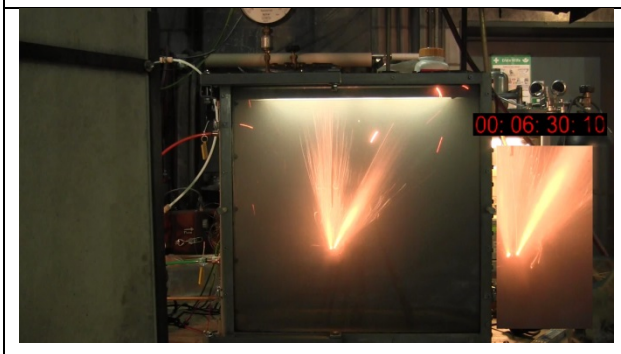
	Zeit: 0 Einschalten des Wärmestrahlers
	Zeit: 6 min 28 s Thermisches Durchgehen (Thermal Runaway) der Lithium-Ionen-Batterie und Entzündung eines darüber aufgehängten Pappkartons (=> Zündung benachbarter Brandlast)
	Zeit: 6 min 30 s Thermisches Durchgehen der Batterie – fortgeschrittenes Stadium

Abbildung 16: Versuch mit einer Lithium-Ionen-Batterie (Zylind. Zelle: Typ 18650) in normaler Luftatmosphäre [FFB]

Tabelle 6-3: Beispiel eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie (Fotobatterie: Typ CR-123A) in normaler Luftatmosphäre. [FFB]

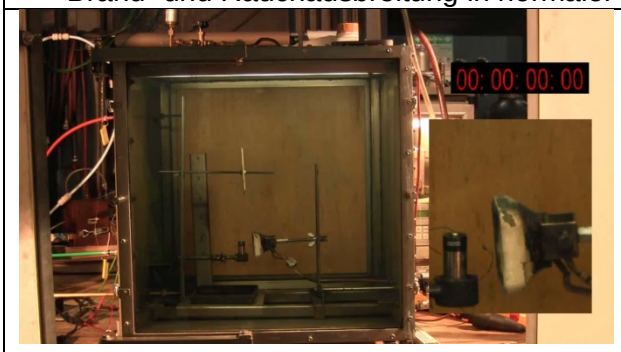
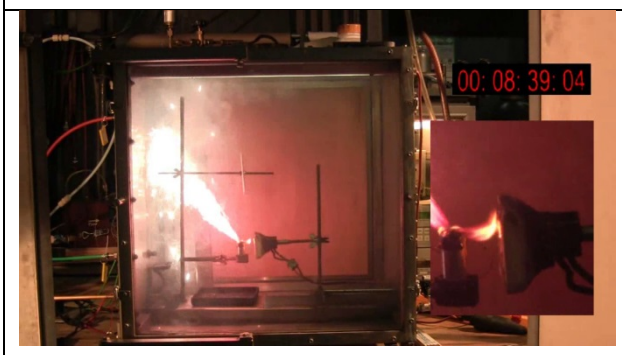
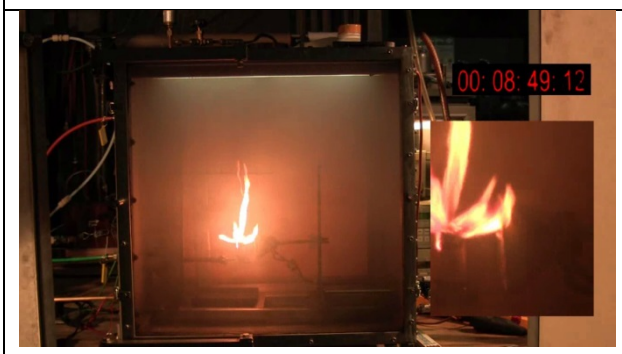
Beispiel eines Versuches mit Lithium-Metall-Batterie (FFB)

Lithium Fotobatterie CR-123A

- Spannung: 3 V, Kapazität: 1.500 mAh
- Abmessungen: Durchm.: 17 mm, Höhe: 34 mm
- Anode: metallisches Lithium mit Graphit als Leitzusatz
- Kathode: Mangandioxid (MnO_2)
- Elektrolyt: 1,2-Dimethoxyethan (DME), 1,3-Dioxolan
- Leitsalze: Lithiumperchlorat, Lithium-Trifluormethansulfonat, Bis(trifluormethan)sulfonimide Lithium Salz

Versuchsbedingungen

- Thermische Belastung: Aufheizung der Batterie mit Keramikstrahler (6 * 6 cm), Oberflächentemperatur: ca. 660 °C, Abstand: 1,5 cm
- Brand- und Rauchausbreitung in normaler Luftatmosphäre

	Zeit: 0 Einschalten des Wärmestrahlers
	Zeit: 8 min 39 s Thermisches Durchgehen (Thermal Runaway) der Lithium-Metall-Batterie
 *Abbildung 17:* Versuch mit einer Lithium-Metall-Batterie (Lithium Fotobatterie CR-123A) in normaler Luftatmosphäre [FFB]	Zeit: 8 min 49 s Entzündung eines darüber aufgehängten Pappkartons (=> Zündung benachbarter Brandlast)

6.1.2. Versuche mit Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge - Prüfung der Feuerwiderstandsfähigkeit nach ECE R 100

An der Forschungsstelle werden seit einigen Jahren Versuche an großen Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge zur Prüfung der Feuerwiderstandsfähigkeit u. a. nach ECE R 100 /2013/ durchgeführt (siehe *Abbildung 18*).

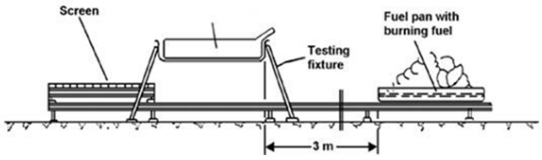
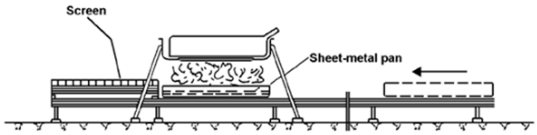
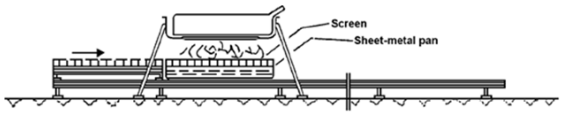
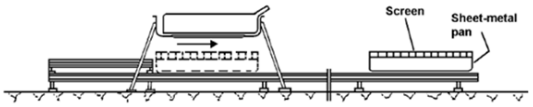
ECE R 100 Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung der Fahrzeuge hinsichtlich der besonderen Anforderungen für den Elektroantrieb - Prüfung des Feuerwiderstandes	
	**Phase A: Vorwärmen** • Der Kraftstoff (Benzin) ist in der Brennwanne zu entzünden; dabei muss sich diese in einem Abstand von mindestens 3 m zu dem zu prüfenden wiederaufladbaren Batterie befinden. • Nach einer Vorbrennzeit von 60 s ist die Wanne unter die Batterie zu stellen (Windgeschwindigkeit < 2,5 km/h).
	**Phase B: Direkte Beflammung** • Die Batterie ist 70 s lang den Flammen des frei brennenden Kraftstoffs auszusetzen (Bewegung der Batterie oder der Brennwanne).
	**Phase C: Indirekte Beflammung** • Unmittelbar nach Abschluss der Phase B ist der Feuerschirm aus gelochten Schamottesteinen zwischen die brennende Wanne und die Batterie zu schieben. • Die Batterie ist diesen reduzierten Flammen weitere 60 Sekunden lang auszusetzen. • alternativ: statt Phase C Verlängerung der Phase B um 60 s.
	**Phase D: Beendigung der Prüfung** • Die brennende, mit dem Feuerschirm bedeckte Wanne ist wieder in ihre ursprüngliche Lage (Phase A) zu bringen. • Brennt am Ende der Prüfung die Batterie, dann ist das Feuer nicht zu löschen. • Beobachtungsdauer: mindestens 3 Std.

Abbildung 18: Prüfung der Feuerbeständigkeit von Lithium-Ionen Fahrzeugbatterien nach [ECE R 100 /2013/].

Abbildung 19 zeigt die Prüfung der Feuerbeständigkeit von Lithium-Ionen Fahrzeugbatterien nach [ECE R 100 /2013/] an der FFB - hier: Lithium-Ionen-Batterie über dem Benzin-Poolfire in Phase B des Testverfahrens mit direkter Beflammung.

Aus Geheimhaltungsgründen können keine weiteren Angaben zu verwendeten Lithium-Ionen-Batterien und zu Versuchsergebnissen gemacht werden.

Abbildung 19: Beispiel - Prüfung der Feuerbeständigkeit von Lithium-Ionen Fahrzeugbatterien nach [ECE R 100 /2013/] an der FFB - hier: Lithium-Ionen-Batterie über dem Benzin-Poolfire in Phase B: Direkte Beflammung (Batterie aus Geheimhaltungsgründen unkenntlich gemacht).

6.1.3. Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie

An der Forschungsstelle für Brandschutztechnik wurde im Anschluss an einen Versuch mit Kurzschluss einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie eine Analyse der Verbrennungsrückstände (Asche, Kondensat) an den Wänden und am Boden des Versuchsraumes von einem akkreditierten chemischen Labor durchgeführt. [FFB /2011/]

Aus Geheimhaltungsgründen können keine weiteren Angaben zur verwendeten Lithium-Ionen-Batterie, zum Versuchsaufbau, zur Versuchsdurchführung und zu sonstigen Versuchsergebnissen gemacht werden.

Die Rückstände wurden neben anderen Substanzen untersucht auf:

- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Phosgen
- Fluorid
- Flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOCs)
- Dioxine
- Furane

Diese Analyseergebnisse sind nur für den verwendeten Batterie- bzw. Zelltyp unter den durchgeführten Versuchsbedingungen gültig. Bei anderen stofflichen Zusammensetzungen von Batterien und Versuchsbedingungen ist ein abweichendes Analyseergebnis zu erwarten.

Die Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) erfolgte hierbei nach EPA (Environmental Protection Agency, Umweltschutzbehörde der USA). Die EPA hat aus den mehrere hundert zählenden PAK-Einzelverbindungen 16 Substanzen in die Liste der „Priority Pollutants“ (Schadstoffe mit größerer Priorität) aufgenommen.

Als Messtechnik kam Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS), Prüfröhrchen, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP), Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), pH- und Leitfähigkeitsmessungen zum Einsatz.

In Tabelle 6-4, Tabelle 6-5, Tabelle 6-6, Tabelle 6-7 und Tabelle 6-8 werden Ergebnisse diese Analyse wiedergegeben.

Tabelle 6-4: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie – Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [FFB /2011/].

Substanz	**Methode**	**Messwert** mg / kg Probe	**Bemerkungen (Gefahrstoffkennzeichnung, Wassergefährdung)**
1. Naphthalin	DIN EN 15527	4,63	gesundheitsschädlich, umweltgefährlich, Verdacht auf kanzerogen, stark wassergefährdend (WGK 3)
2. Acenaphthylen	DIN EN 15527	0,36	Reizend, schwach wassergefährdend (WGK 1)
3. Acenaphthen	DIN EN 15527	0,85	umweltgefährlich, wassergefährdend (WGK 2)
4. Fluoren	DIN EN 15527	2,88	umweltgefährlich, stark wassergefährdend (WGK 3)
5. Phenanthren	DIN EN 15527	2,75	umweltgefährlich, stark wassergefährdend (WGK 3)
6. Anthracen	DIN EN 15527	0,46	reizend, umweltgefährlich, wassergefährdend (WGK 2)
7. Fluoranthen	DIN EN 15527	0,83	gesundheitsschädlich, wassergefährdend (WGK 2)
8. Pyren	DIN EN 15527	0,77	reizend, wassergefährdend (WGK 2)
9. Benzo-a-anthracen	DIN EN 1552	0,54	giftig, umweltgefährlich, stark wassergefährdend (WGK 3)

10. Chrysen	DIN EN 15527	2,57	giftig, umweltgefährlich, stark wassergefährdend (WGK 3)
11. Benzo-b-fluoranthen 12. Benzo-k-fluoranthen	DIN EN 15527	1,51	giftig, umweltgefährlich, stark wassergefährdend (WGK 3)
13. Benzo-a-pyren (BaP)	DIN EN 15527	0,37	giftig, umweltgefährlich stark wassergefährdend (WGK 3)
14. Indeno-1,2,3-cd-pyren	DIN EN 15527	0,34	kanzerogen, keine Angabe zur Wassergefährdung
15. Dibenzo-(a,h)-anthracen	DIN EN 15527	0,13	giftig, umweltgefährlich, stark wassergefährdend (WGK 3)
16. Benzo-g,h,i-perylen	DIN EN 15527	0,35	umweltgefährlich, stark wasser-gefährdend (WGK 3)
Summe PAK-EPA (16)	DIN EN 15527	**19,34**	

Tabelle 6-5: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen Fahrzeugbatterie – Metallscreening [FFB /2011/].

Substanz	**Methode**	**Messwert** mg / kg Trocken-masse	**Bemerkungen**
Aluminium	DIN EN ISO 11885	78600	
Calcium	DIN EN ISO 11885	3100	
Cobalt	DIN EN ISO 11885	80600	gesundheitsschädlich
Kupfer	DIN EN ISO 11885	42300	
Eisen, gesamt	DIN EN ISO 11885	363	
Lithium	DIN EN ISO 11885	17200	ätzend
Mangan	DIN EN ISO 11885	72400	Akut toxisch bei einem Gehalt von mehr als 2000 mg/kg
Natrium	DIN EN ISO 11885	400	ätzend
Nickel	DIN EN ISO 11885	80700	giftig
Phosphor	DIN EN ISO 11885	14400	sehr giftig
Zink	DIN EN ISO 11885	453	umweltgefährlich

Tabelle 6-6: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Fahrzeugbatterie – Anionen, physikalisch-chemische Parameter [FFB /2011/]

Substanz	Methode	Messwert		Bemerkungen
Fluorid, gelöst	DIN 38405-D4	157	mg/l	Der Fluoridwert von 157mg/l lässt bei entsprechenden sauren pH-Werten die Bildung von Fluorwasserstoff vermuten.
pH-Wert	DIN 38404-C5	7,24		
Temperatur (zu pH)	DIN 38404-C4	22,0	°C	
elektr. LF (25°C)	DIN EN 27888	4820	pS/cm	
Phosphat, gesamt	DIN EN 1189	55,5	mg/l	
Sulfat	DIN EN ISO 10304	23,1	mg/l	

Tabelle 6-7: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Fahrzeugbatterie – Organische Screeninganalyse mit der Gaschromatograph-Headspace-Methode [FFB /2011/]

Substanz	Bemerkungen
1,2 Ethandiol	gesundheitsschädlich
Pyridin	gesundheitsschädlich
Carbonsäurediethylester	
2-Methyl-Pyridin	gesundheitsschädlich
4-Hydroxy-,4-Methyl-,2-Pentanon	reizend
3-MethylPyridin	gesundheitsschädlich
Phenol	giftig
5-Ethyl-,2-Methyl-Pyridin	sehr giftig
2-Ethylhexanol	reizend
4-Propyl-Pyridin	reizend
Acetophenol	gesundheitsschädlich
Hexahydro-, 1 -Methyl-2H-Azepin-2-on	
Caprolactam	gesundheitsschädlich
Biphenyl	reizend
n-Propyl-Benzoat	reizend
5-Amino-1,4-Dihydro-Quinoxalin-2,3-dion	
1,2-Benzoldicarbonsäure-Diisooctylester	reizend

Tabelle 6-8: Analyse von Brandrückständen eines Kurzschlussversuches einer Lithium-Ionen-Fahrzeugbatterie – Dioxine und Furane [FFB /2011/]

	Gehalt in ng/kg Tr	Toxizitätsfaktor Nato/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg TS Nato/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	<2	1	<2
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	<2	0,5	<1 1
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	<2	0,1	<0,2
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxini	<2	0,1	<0,2
1,2,3.7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	<2	0,01	<0,05
1,2,3,4,6,7,8 Heptachlordibenzodioxin	<5	0,01	<0,05
Octachlordibenzodioxin	<50	0,001	<0,050
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	<2	0,1	<0,2
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	<2	0,05	<0,1
2,3.4,7,8-Pentachlordibenzofuran	<2	0,5	<0,1
1,2,3,4,7,8'Hexachlordibenzofumn	<2	0,1	<0,2
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	<2	0,1	<0,2
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	<2	0,1	<0,2
2,3,4,6,7,8-Hexachîordibenzofuran	<2	0,1	<0,2
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	<2,	0,1	<0,05
1,2,3,4,,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	<2	0,1	0,05
Octachlordibenzofuran	<50	0,001	<0,050
PCDF/PCDD nach AbfKlärV	**<50**		**<2**

Das beauftragte akkreditierte chemische Labor kam zu folgender weiterer Bewertung bei der Analyse der Rückstände:

Die Brandrückstände sind inhomogen in dem Reaktionsraum verteilt. Es kann nicht garantiert werden, dass die Probe repräsentativ ist obwohl von verschiedenen Stellen Materialentnommen und durchmischt wurde. Die analysierten Parameter schließen nicht aus, dass es weitere Substanzen in den Brandrückständen geben kann.

In der Asche aus dem Reaktorraum wurden keine Dioxine und Furane nachgewiesen. Zur Bestimmung von Phosgen wurde aus der über den Rückständen stehenden Luft eine Probe entnommen. Es wurde kein Phosgen nachgewiesen (Nachweisgrenze:0,05 ppm)

7. Zusammenfassung

Lithium-Metall-Batterien (Lithium-Primärbatterien, nichtwiederaufladbar) und Lithium-Ionen-Batterien (Lithium-Sekundärbatterien, Akkus, wiederaufladbar) werden aufgrund ihres hohen Energiespeichervermögens zunehmend als Batterien bei unterschiedlichen Anwendungen für elektrische Verbraucher eingesetzt.

Die Energieinhalte reichen hierbei z.B. bei Lithium-Ionen-Batterien von 0,02 kWh (Spannung: 7,4 V DC) bei Camcordern bis ca. 85 kWh bei Elektro-PKW (Spannung: ca. 400 V DC), bis 380 kWh bei LKW (Spannung: 540 V DC), bis 5 MWh bei kommerziellen stationären Batteriespeichern zur Stromnetzstabilisierung (WEMAG AG Schwerin) und bis 36 MWh bei Solar- und Windenergiespeicheranlagen (China).

Aufgrund spektakulärer Ereignisse wurde die mögliche Problematik von Lithium-Ionen-Batterien in der Öffentlichkeit bekannt. Das Versagen von hauptsächlich Lithium-Ionen-Batterien, aber auch von Lithium-Metall-Batterien, z.B. in Flugzeugen, Fahrzeugen, Notebooks, Smartphones etc. führte in den letzten Jahren zu großen Rückrufaktionen.

Beispielsweise entstand ein Brand nach dem Flug einer Boeing 787 (Dreamliner) am 7. Januar 2013 von Narita / Japan nach Boston / USA im Zielflughafen aufgrund einer thermisch durchgehenden Lithium-Ionen-Batterie (Thermal Runaway). Verwendung fand hier der sicherheitstechnisch kritische Batterietyp mit Lithiumcobaltdioxid als Kathode.

Als weiteres Beispiel sei der Vorfall am 12. Juli 2013 auf dem London-Heathrow Airport ebenfalls in einer Boeing 787 genannt. Hier kam es zum Brand einer nichtwiederaufladbaren Lithium-Metall-Batterie in einem ELT (emergency locator transmitter) in der Gepäckablage. Dieser Brand konnte von den Einsatzkräften mit einem Halon-Handlöscher nicht gelöscht werden. Erst nach Entfernung einiger Deckenplatten war es möglich, den Brand mit Sprühwasser erfolgreich zu bekämpfen.

Der Forschungsbericht gibt Auskunft über den Aufbau der verschiedenen Batterien insbesondere im Hinblick auf die verwendeten Stoffe und deren chemisch / physikalische und toxikologische Eigenschaften.

Der Begriff Batterie bezeichnete ursprünglich die Zusammenschaltung mehrerer Zellen. Jedoch hat sich inzwischen ein Bedeutungswandel des Begriffs vollzogen, so dass mit Batterie auch eine einzelne Zelle gemeint sein kann.

Lithium-Metall-Batterien enthalten im Gegensatz zu den wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien leichtentzündliches Lithium in metallischer Form als negative Elektrode (Anode). Bei Lithium-Ionen-Batterien sind die Lithium-Ionen bei der Anode reversibel in eine feste Wirtsmatrix aus Graphit eingelagert (Lithium-Interkalationsverbindung).

Sowohl in Lithium-Metall- als auch in Lithium-Ionen-Batterien sind zum Teil Materialen für die positive Elektrode (Kathode) im Einsatz, die aufgrund des gebundenen Sauerstoffes eine exotherme Zersetzungsreaktion unter Sauerstoffabgabe zeigen können.

Als Leitsalz wird in den wasserfreien organischen Elektrolyten der Lithium-Ionen-Batterien üblicherweise Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) verwendet, welches bei Kontakt mit Wasser Fluorwasserstoff freisetzt. Bei Lithium-Metall-Batterien wird meist ein fluorfreies Leitsalz verwendet.

Wie die Literaturuntersuchungen gezeigt haben, sind die meisten Lithium-Ionen-Zellen in den Batterien nicht für Betriebs- und Lagertemperaturen über 60°C ausgelegt. Die optimale Betriebstemperatur liegt zwischen 20°C und 40°C. In diesem Temperaturbereich besitzt die Lithium-Ionen-Batterie die höchste Leistungsfähigkeit bei gleichzeitig noch tolerierbarem Alterungsverhalten. Bei Minustemperaturen treten spezielle Alterungsmechanismen auf, die zu einer irreversiblen Schädigung der Zellen führen können. Die meisten handelsüblichen Lithium-Ionen-Zellen zeigen Selbsterhitzung bei Temperaturen von ca. 80°C bei 100% SOC (State of Charge - Ladezustand).

Dies führt zum Verdampfen von Elektrolyt, Druckaufbau in der Zelle, Zersetzungsprozessen, Aufblähen oder Ansprechen von Druckentlastungseinrichtungen und Versagen der Zellen mit ggf. thermischem Durchgehen mit Brand (Thermal Runaway).

Eine Lithium-Ionen-Batterie kann im Versagensfall ca. das 6 – 10 fache der elektrisch gespeicherten Energie in Form von thermischer Energie freisetzen.

Im Falle des Versagens von Lithium-Ionen-Batterien entstehen neben der Bildung von Fluorwasserstoff und von Phosphorsäure auch giftige und kanzerogene Stoffe. Weiterhin kommt es je nach Zusammensetzung der Batterien zur Freisetzung von Schwermetallen in Form von Nickel- und Cobaltoxiden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass beim thermischen Durchgehen von großen Batterien eine beträchtliche Graphit-Freisetzung durch Zerstörung der Anode erfolgt. Hierbei ergibt sich insbesondere in Räumen eine mögliche Gefährdung durch eine Graphit-Staubexplosion sowie eine Kontamination des Raumes mit leitfähigem Graphit-Staub und Beschädigung von Geräten aufgrund von Kurzschlüssen. Weiterhin kommt es ggf. zum Ausschleudern von Zell- und Batterieteilen wie z.B. Gehäusematerial, Stromableiter etc.

In überfluteten Räumen wie z.B. Kellern ist bei Vorhandensein von Lithium-Ionen-Batterien (z.B. Energiespeicher für Photovoltaikanlagen, Elektrofahrräder, Elektrowerkzeuge) mit Knallgasbildung zu rechnen. Bei engen Räumlichkeiten ist unter Umständen auch beim Löscheinsatz durch Kontakt von Löschwasser mit offenen Zellen eine Wasserstoffbildung in Betracht zu ziehen.

Erfolgt die interne Kühlung von z.B. großen Fahrzeugbatterien mit einem Kühlmittel auf Basis eines Glykol-Wasser-Gemisches, besteht bei einem Defekt des Kühlkreislaufes und Leckage von Kühlmittel die Gefahr, dass aufgrund der Kapillarwirkung das Kühlmittel zwischen den Zellen aufsteigt und auch noch nach mehreren Tagen zu internen Kurzschlüssen und letztendlich zum thermischen Durchgehen der Batterie führen kann.

Die Reaktion eines Thermal Runaways kann von außen nicht unterbrochen werden und endet innerhalb kurzer Zeit mit einem Zellbrand, der innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten zu einer vollständigen Zerstörung des Speichers führen kann.

Wie Versuche an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik gezeigt haben, kann in einem großen Fahrzeugspeicher das heftige Abreagieren der Batteriemodule mit Bildung von Stichflammen, Lichtbögen und Graphitwolken auch durchaus 30 min andauern.

Das thermische Durchgehen bei Lithium-Ionen-Batterien wird durch zu hohe Zelltemperaturen ausgelöst, die auf folgende Ursachen zurückgeführt werden können:

- starke äußere Erwärmung (z.B. Feuer)
- äußerer Kurzschluss
- innerer Kurzschluss durch Zellfehler oder Crash
- Überladung der Zelle
    - Zusammenbruch der Schichtstruktur der Metalloxide der Kathode (stark exothermer Vorgang mit Sauerstoffbildung).
    - Besonders bei hohen Strömen besteht die Gefahr, dass sich die Lithium-Ionen als metallisches Lithium in Form von Dentriden auf der Anode abscheiden anstatt sich im Graphit wieder einzulagern und dann diese Kristalle zum internen Kurzschluss aufgrund des Durchstechens der Separatorfolie und thermischen Durchgehen der Zelle führen.
- Tiefentladung der Zelle:
    - Wird eine tiefentladene Lithium-Ionen-Zelle geladen, kann die zugeführte Energiemenge durch das Fehlen von Elektrolytflüssigkeit nicht mehr in Form von chemischer Energie gespeichert werden und die Ladeenergie wird in Wärme umgesetzt.
    - Außerdem scheiden sich gelöste Kupfer-Ionen aus dem Kupfer-Stromableiter der Anode als Kupfer-Nadeln (Dentride) auf dem Graphit (Anode) ab. Sie können die Separatorfolie durchstechen und einen Kurzschluss herbeiführen.

Die Bildung von Dendriten kann durch äußere Maßnahmen und Schutzbeschaltung nicht unterbunden werden. Bei starkem lokalem Dendriten-Wachstum, sog. Dendri-

ten-Nestern, können sich Zellen auch mechanisch deutlich verändern. Das zeigt sich z.B. in einer Dickenzunahme oder in Ausbuchtungen des Zellgehäuses.

Weiterhin sind Brandrisiken durch Fertigungsfehler bei der Batterieherstellung oder in Folge von Alterungsprozessen oder schleichender chemischer Prozesse nicht vollständig auszuschließen.

Ein weiteres Problem sind gefälschte Lithium-Ionen-Batterien und Ladegeräte, die oft im Internet angeboten werden. In vielen Fällen sind die Produkte nicht mit den entsprechenden Sicherheitselementen gemäß den geltenden Qualitätsstandards der Original-Hersteller ausgerüstet. Aus diesem Grund kann es beim Gebrauch bzw. Laden zu Problemen kommen.

Bei der sicherheitstechnischen Beurteilung von lithiumhaltigen Batterien ist folgendes zu berücksichtigen:

- Elektrische Sicherheit
    - Gefährdung durch elektrische Spannung (Hochvolt-Bereich (HV)
      Bemerkung: Gleichspannungen über 120 V sind lebensgefährlich
    - Gefährdung durch elektrischen Strom
      Bemerkung: Stromstärken über 50 mA sind lebensgefährlich)
- Chemische Sicherheit - Gefahr durch austretende toxische Stoffe
- Gefahr durch Feuer und / oder Explosion

Einen entscheidenden Einfluss auf die Sicherheit haben zum einen die mechanischen Eigenschaften der Batterien wie:

- Konstruktion des Systems z.B. Gehäusematerial, Schockabsorbersysteme
- Berstscheiben, Sicherheitsventile oder Sollbruchstelle in den Batterien zum kontrollierten Abführen der brennbaren Gase
- Verwendung von feuerbeständigen technischen Textilien zur Einhausung von Einzelzellen
- Verwendung von feuerbeständigen Brandschutzschränken bzw. Brandschutzräumen

sowie zum anderen die funktionale Sicherheit:

- Überwachung durch Sensoren um den Lade- oder Entladestrom zu begrenzen, ggf. Überwachung bis auf Zellebene, falls die Modul- und Systemebene aus Sicherheitsgründen nicht ausreicht
- Einsatz von Batteriemanagementsystemen (BMS) zur Überwachung der Zellzustände sowie der Lade- bzw. Entladevorgänge (Messung von Zellspannung, Strom, Temperatur sowie hieraus Ableiten von Aussagen zur Alterung)

Nach EUCAR (European Council For Automotive R & D) gibt es sieben Gefährdungsklassen (Hazard level) zur Beurteilung des Gefährdungspotentials von Lithium-Ionen-Batterien. Diese reichen von Gefährdungsklasse 0 (kein Effekt, keine Funktionsbeeinträchtigung) bis zur höchsten Gefährdungsklasse 7 (Explosion).

Der Betreiber einer Prüfeinrichtung für Lithium-Ionen-Batterien legt die Gefährdungsklasse (Hazard Level) für die durchzuführenden Prüfungen bzw. die Gefährlichkeit der Prüfobjekte fest. Hiervon ausgehend erfolgen die Gefährdungsbeurteilung und die Auswahl geeigneter Sicherheitstechnik für die Prüfräume und persönliche Schutzausrüstung. Die Gefährdungsklassen berücksichtigen nur Fehler der Zellen / Batterien und nicht die elektrische Sicherheit.

Nach den UN-Richtlinien sind zur Prüfung von lithiumhaltigen Batterien folgende 8 Tests vorgesehen:

- Test 1: Höhensimulation (Lufttransport unter Unterdruckbedingungen)
- Test 2: Thermische Prüfung (schnelle und extreme Temperaturänderungen)
- Test 3: Schwingung (Schwingungen während der Beförderung)
- Test 4: Schlag (Schläge während der Beförderung)
- Test 5: Äußerer Kurzschluss
- Test 6: Aufprall / Quetschung (mechanische Beschädigung)
- Test 7: Überladung
- Test 8: Erzwungene Entladung (Tiefentladung)

Hierbei muss jede Batteriekomponente (Zellen, Module, Batterie) den Tests unterzogen werden. Bereits relativ kleine Änderungen am System verpflichten zu einem neuen, vollständigen Durchlauf aller Tests. Hierzu zählen nicht nur Hardware-Änderungen sondern zukünftig auch Software-Änderungen (z.B. eingebautes Batterie-Monitoring und die Batteriemanagementsysteme).

Es gibt folgende Möglichkeiten zur Entladung von Lithium-Ionen-Batterien:

- Entladen der Batterie über mehrere Tage in einem Wasser-/Salzbad
- Entladen der Batterie durch konventionellen (ohmschen) Lastwiderstand
- Entladen der Batterie durch elektronische Lasten

Bei einer zu schnellen Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie durch z.B. elektronische Lasten besteht ggf. die Gefahr, dass die Batterie überhitzen kann und in einen unsicheren Zustand übergeht. Das größte Problem dürfte aber sein, dass z.B. Autobatterien eine solche Entladung erlauben müssen. Das BMS dürfte bei den meisten Unfällen seine Schutzschalter innerhalb des Batteriegehäuses öffnen und ein externes Entladen dann gar nicht mehr ermöglichen. Eine Entladung wäre dann evtl. nur noch möglich, wenn in die Batteriesteuerung eingegriffen wird.

Eine sehr komplexe Thematik ist der Transport von lithiumhaltigen Batterien.

Nach den UN Transportvorschriften für gefährliche Güter werden seit dem 1.1.2009 alle Lithium-Ionen-Zellen/-Batterien und Lithium-Metall-Batterien als Gefahrgut der Klasse 9 (Verschiedene gefährliche Stoffe und Gegenstände) eingestuft.

Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien werden hierbei wie folgt klassifiziert:

UN 3480	Lithium-Ionen-Batterien (incl. Lithium-Ionen-Polymer-Batterien)
UN 3481	Lithium-Ionen-Batterien (incl. Lithium-Ionen-Polymer-Batterien) in den Geräten eingebaut
UN 3481	Lithium-Ionen-Batterien (incl. Lithium-Ionen-Polymer-Batterien) den Geräten beigefügt (nicht eingebaut)
UN 3090	Lithium-Metall-Batterien (incl. Lithiumlegierung-Batterien)
UN 3091	Lithium-Metall-Batterien (incl. Lithiumlegierung-Batterien) in den Geräten eingebaut
UN 3091	Lithium-Metall-Batterien (incl. Lithiumlegierung-Batterien) den Geräten beigefügt (nicht eingebaut)

Für jeden Verkehrsträger (Straßen-, Schienen-, Luft-, Seeverkehr, Binnenschifffahrt) sind in der Regel gesonderte gefahrgutrechtliche Bestimmungen einzuhalten.

Die Verantwortung bei der Beförderung von Gefahrgütern liegt bei den Unternehmern oder Inhabern eines Betriebes, die gefährliche Güter verpacken, verladen, versenden, entladen, empfangen oder auspacken sowie den Herstellern von hierzu vorgesehenen Verpackungen, Containern oder Fahrzeugen.

Der Versender von Lithiumbatterien bzw. -zellen muss sich vorab im Klaren sein, durch welche Verkehrsträger seine Sendung befördert werden wird, z.B. wenn der Verkehrsträger auf dem Transportweg gewechselt wird (z.B. Straße – Flugzeug).

Für den Transport von Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien gibt es z.B. nach den ADR-Richtlinien für die Straße umfangreiche Sondervorschriften, Verpackungsanweisungen und multilaterale Vereinbarungen für neue, gebrauchte, beschädigte oder defekte Batterien, auf die in der vorliegenden Arbeit näher eingegangen wird.

Die Transportvorbereitungen und der Transport sind ausschließlich von entsprechend geschulten Personen durchzuführen bzw. der Prozess muss durch entsprechende Experten oder qualifizierte Firmen begleitet werden.

Die zuständige Behörde für den Transport von lithiumhaltigen Batterien in Deutschland ist die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM).

Fahrzeuge nach den UN Vorschriften UN 3166 und UN 3171 mit eingebauten lithiumhaltigen Batterien fallen unter Gefahrgut der Klasse 9, unterliegen jedoch nicht den Vorschriften des ADR für die Straße.

UN 3166	Fahrzeuge mit Antrieb durch entzündbares Gas oder entzündbare Flüssigkeit (incl. Hybrid-Fahrzeuge mit Lithium-Ionen-Batterien, Zündschlüssel mit Lithium-Metall-Batterien)
UN 3171	Batteriebetriebene Fahrzeuge oder batteriebetriebene Geräte • z.B. auch Elektrofahrräder mit eingebautem Akku • aber nicht Elektrofahrräder mit zusätzlich in einem Karton beigefügten Akku (dann gilt UN 3481, nicht freigestellt nach ADR)

Im Unterschied z.B. zu den ADR-Richtlinien für die Straße gibt es bei den Richtlinien im Luftverkehr (z.B. IATA – DGR) komplizierte Zusatzbestimmungen bzw. Abweichungen nicht nur bei den einzelnen Staaten, sondern auch bei den verschiedenen Luftfahrtunternehmen.

Weiterhin wird in der vorliegenden Arbeit auf die Problematik von Sammlung und dem Recycling von lithiumhaltigen Batterien eingegangen.

Verbraucher sind verpflichtet, gebrauchte Batterien zu einer geeigneten Sammelstelle beim Handel oder der Kommune zu bringen. Eine Entsorgung über den Hausmüll ist verboten.

Man erkennt hier unmittelbar die Problematik für die mögliche Entstehung von Bränden bei der Sammlung bzw. Rücknahme von insbesondere lithiumhaltigen Batterien aufgrund folgender Unsicherheitsfaktoren:

- Gebrauchte Batterien haben ein erhöhtes Risikopotential
- Batterien mit Defekt
- Nur entladene Batterien einwerfen
- Pole abkleben
- Beträchtliche Mengen an Batterien
- Brennbarer Behälter aus Wellpappe (z.B. Sammelbox der Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS))
- Wo wird der Sammelbehälter aufgestellt? Brandlast in der Umgebung ?

Elektro- und Elektronikgeräte sind vermehrt mit leistungsstarken Hochenergiebatterien als primäre Energiequelle oder Stützbatterie ausgestattet. Die Verwendung von lithiumhaltigen Batterien erfordert höhere Sicherheitsanforderungen bei der Rücknahme von Altgeräten. Die Batterien sind hierbei oft in den Geräten fest eingebaut.
Lithium-Batterien in Elektroaltgeräten haben – vor allem wenn sie beschädigt sind – ein hohes Brandrisiko.

Wenn eine dieser Fragen mit Ja beantwortet wird, gelten die Verpackungs- und Transportvorschriften für defekte Batterien:

- Weisen Batteriezellen ein beschädigtes oder stark verformtes Gehäuse auf?
- Läuft Flüssigkeit aus?
- Tritt sonderbarer Gasgeruch auf?
- Ergibt sich eine messbare Temperaturerhöhung im ausgeschalteten Zustand (mehr als handwarm)?
- Geschmolzene oder verformte Kunststoffteile?
- Geschmolzene Anschlussleitungen?
- Identifiziert Batteriemanagementsystem (falls vorhanden) defekte Zellen?

Elektroaltgeräte mit lithiumhaltigen Batterien unterliegen dem Europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) mit den entsprechenden Anweisungen für Transport und Verpackung.
Z.B. ist der Transport von Altgeräten mit eingebauten lithiumhaltigen Batterien in loser Schüttung oder Gitterboxen nicht zulässig.

In der vorliegenden Arbeit wird weiterhin auf Untersuchungen und Richtlinien zu ausgewählten Einsatzgebieten von Lithium-Ionen-Batterien näher eingegangen wie

- Fahrzeuge mit Hochvolt-Systemen: Erforderliche Qualifikation für Arbeiten an HV-Systemen, Ladestationen, Unfallhilfe, Bergen und Transport von beschädigten Fahrzeugen
- Elektrofahrräder (Pedelecs, E-Bikes), Hinweise zum sichereren Betrieb
- Schiffe (RoRo- und RoPax)
- Passagier- und Frachtflugzeuge
- Photovoltaik-Speicher
- Funkgeräte und Hör-/ Sprechgarnituren der Feuerwehr

Nachfolgend werden einige mögliche Brandszenarien bei lithiumhaltigen Batterien aufgeführt, die unterschiedliche Anforderungen an die persönliche Schutzausrüstung und die Brandbekämpfungsmaßnahmen der Feuerwehreinsatzkräfte stellen:

- Brände von für Löschmaßnahmen frei zugänglichen Batterien
- Brände von Batterien im Fahrzeug eingebaut und unzugänglich für Löschmaßnahmen
- Brände in Garagen, Tiefgaragen, Parksystemen
- Brände in Werkstätten (KFZ, Elektrofahrräder etc., ggf. in großer Ansammlung)
- Brände in Lägern mit einer großen Anzahl von Batterien
- Brände in Wohngebäuden, Hotels
- Brände in Dachgeschossen (=> Energiespeicher für Photovoltaikanlagen)
- Brände in Kellerräumen sowie überflutete Kellerräume (=> Energiespeicher für Photovoltaikanlagen, Elektrofahrräder, Elektrowerkzeuge etc.)

Es liegen bislang nur relativ wenige öffentlich zugängliche und verwertbare Erkenntnisse z.B. zum Brandverhalten, zur Branddetektion, zu vorbeugenden Brandschutzmaßnahmen sowie zur Brandbekämpfung und Durchführung von Rettungsmaßnahmen von Personen durch Feuerwehr und Rettungsdienste bei lithiumhaltigen Batterien vor.

Von großer Bedeutung sind auch die personenschutz- und umweltrelevanten Erfordernisse an die persönliche Schutzausrüstung der Einsatzkräfte sowie die Löschmittelrückhaltung bei der Brandbekämpfung.

Entsprechend der Feuerwehr-Dienstvorschrift 500 müssen Feuerwehreinsatzkräfte im Brandfall zum einen gegen das Brandereignis selbst und zum anderen zusätzlich gegen in diesem Fall chemische Substanzen geschützt werden.

Weiterhin ergibt sich bei HV-Systemen mit Lithium-Ionen-Batterien eine zusätzliche Gefährdung durch elektrischen Schlag, Kurzschlüsse und Störlichtbögen. Hier ist daher zusätzlich eine PSA wie z.B. Elektriker-Schutzhandschuhe, isolierende Schutzhelme mit Störlichtbogen-Visier, isolierende Werkzeuge, Abdecktuch zum Abdecken spannungsführender Teile erforderlich.

Man erkennt hier unmittelbar die Verantwortung von Einsatzleitern der Feuerwehr z.B. bei einem Brand einer größeren Menge von Lithium-Ionen-Batterien in einem geschlossenem Raum wie einem Lager oder einer Werkstatt, die geeignete Körperschutzform in Abhängigkeit von der Gefährdung durch Wärme, toxische und ätzende Substanzen sowie durch elektrische Gefährdung auszuwählen.

Weiterhin sei auf die spezielle Problematik der Detektion von versagenden lithiumhaltigen Batterien sowohl vor dem Brandstadium als auch bei Brandentstehung mit Freisetzung von Stoffen und Zersetzungsprodukten hingewiesen, die schwerer als Luft (z.B. Elektrolytdämpfe) oder leichter als Luft sind (z.B. Kohlenmonoxid, Fluorwasserstoff).

Hier sei insbesondere auch auf die Gefährdung von schlafenden Personen hingewiesen. Beim Versagen freiwerdende schwere Elektrolytdämpfe können sich vor der Entzündung im Bodenbereich sammeln und quasi einen zündfähigen See bilden, der zunächst nicht von optischen Rauchmeldern an der Decke detektiert wird. Das Aufladen von z.B. Smartphone- oder E-Bike-Batterien im Wohngebäude oder Hotelzimmer über Nacht ist daher aus Sicherheitsgründen zu überdenken.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde eine Recherche zu Brandbekämpfungsmaßnahmen mit dem Einsatz von verschiedenen Löschmitteln und Löschmethoden (Wasser, Löschgase, Sand, etc.) bei Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien durchgeführt.

Wie die Literaturuntersuchungen gezeigt haben, ist im Brandfall der Einsatz von Wasser geeignet zur Brandbekämpfung durch die Feuerwehreinsatzkräfte unter Beachtung bestimmter Randbedingungen, z.B. Mindestabstände beim Löschen gemäß DIN VDE 0132 und evtl. Bildung von Wasserstoff bzw. Knallgas.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass eine direkte Kühlung eingebauter Batterien z.B. in einem Fahrzeug nicht möglich ist. Dies führt ggf. zu einer Erhöhung des Wasserbedarfs. Der Einsatz geeigneter Additive kann hier helfen, den Wasserbedarf zu reduzieren und den Löscherfolg zu beschleunigen.

Bei der Brandbekämpfung ist darauf zu achten, wohin das kontaminierte Löschwasser fließt. Bei Bränden werden verbrannte oder unverbrannte Stoffe und Pyrolyseprodukte freigesetzt, die mit dem Löschwasser weggespült werden und das Oberflächen- oder Grundwasser schädigen bzw. die Kläranlagen überlasten. Eine wichtige Aufgabe des Einsatzleiters beim Feuerwehreinsatz besteht darin, den Abfluss des Löschwassers zu kontrollieren und ggf. notwendige Schutzmaßnahmen zu ergreifen, um das Löschwasser aufzufangen und einer Entsorgung zuzuführen.

In der vorliegenden Arbeit wird weiterhin auf Versuche der Forschungsstelle für Brandschutztechnik mit Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Metall-Batterien eingegangen. Hierbei wurde ein Versuchsstand zur Untersuchung der Brand- und Rauchausbreitung bei der thermischen Beanspruchung von kleinen Lithium-Ionen-Batterien/ -Zellen und Lithium-Metall-Batterien sowohl in normaler Luftatmosphäre als auch in reduzierter Sauerstoffatmosphäre sowie zur Untersuchung der Löschwirksamkeit verschiedener Löschmittel errichtet.

Des Weiteren werden an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik seit einigen Jahren Versuche an Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge zur Prüfung der Feuerwiderstandsfähigkeit u.a. nach ECE R 100 durchgeführt.

8. Literaturverzeichnis

/1/	Jossen, A., Weydanz, W.: /2006/	Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. Inge Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006
/2/	Korthauer, R., et al.: /2013/	Handbuch Lithium-Ionen Batterien Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2013
/3/	Jossen, A., Phan, T.B., Svoboda, V.: /?/	Tiefentladung von Batterien – Ursachen, Mechanismen, Lebensdauereinfluss -, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Ulm, Jahr ?, http://www.mikrocontroller.net/attachment/34643/Tiefentladung.pdf
/4/	Groiß, R., Jossen, A.: /2010/	Sicherheitsaspekte beim Testen von Lithium-Ionen Batterien Entwicklerforum Batterien und Ladekonzept, München 2010 http://www.basytec.de/Literatur/2010_Sicherheit_Testen.pdf
/5/	LFS-BW: Joß, B., ZSW: Döring, H.: /2011/	Einsatzhinweise für Elektrofahrzeuge. Landesfeuerwehrschule Baden-Württemberg, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Bruchsal, Ulm 2011 http://lfs-bw.de/Fachthemen/Einsatztaktik-fuehrung/Sonstiges/Documents/LithiumIonenAkkus.pdf
/6/	LFS-BW, DEKRA, WBZU /?/	Einsatzhinweise für Unfälle mit alternativ angetriebenen Kraftfahrzeugen. Landesfeuerwehrschule Baden-Württemberg, Bruchsal, DEKRA Unfallforschung, Weiterbildungszentrum Ulm (WBZU), http://lfs-bw.de/Fachthemen/Einsatztaktik-fueh-rung/th/Documents/TH_Einsatzhinweise_alternative_Antriebe.pdf
/7/	Springer, G.: /1989/	Fachkunde Elektrotechnik, 1. Auflage, Verlag Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, 1989
/8/	VdS 3103 /2012/	Lithium-Batterien VdS Richtlinie 3103 GDV-Merkblatt zur Schadenverhütung Köln, 2012-06 (01) http://vds.de/fileadmin/vds_publikationen/vds_3103_web.pdf

/9/	VdS 2380 /2014/	Feuerlöschanlagen mit nicht verflüssigten Inertgasen Planung und Einbau VdS Richtlinie 2380, 2014-06 (04) Köln, 2014
/10/	VdS 3527	VdS-Richtlinien für Inertisierungs- und Sauerstoffreduzierungsanlagen. Planung und Einbau VdS 3527: 2007-01 (01) Köln, 2007
/11/	AGBF, DFV /2014/	Gefährdungsbeurteilung Brand von Fahrzeugen mit Elektroantrieb, Arbeitskreises Vorbeugender Brand- und Gefahrenschutz der Arbeitsgemeinschaft der Leiter der Berufsfeuerwehren in der Bundesrepublik Deutschland (AGBF Bund) und des DFV(2014-3) , Sitzungsergebnis Oktober 2014, http://www.agbf.de/pdf/2014-3_Gefaehrdungsbeurteilung Brand Elektrofahrzeuge.pdf
/12/	Görtz, R., Marx, T.: /2014/	Gefahren durch Lithium-Ionen-Batterien, FeuerTRUTZ Magazin, 5.2014, S.32 - 35
/13/	Berger, R.: /2012/	Global Vehicle LiB Market Study Update. Roland Berger Strategy Consultants Holding GmbH, Detroit, München, 2012 http://www.rolandberger.de/medien/publikationen/2012-04-19-rbsc-pub-Global_vehicle_LiB_market_study_update.html
/14/	Webster, H.: /2004/	Flammability Assessment of Bulk-Packed, Nonrechargeable Lithium Primary Batteries in Transport Category Aircraft, Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center Airport and Aircraft Safety Research and Development Division Fire Safety Branch, Atlantic City International Airport, Department of Transportation, Washington, 2004 http://www.icao.int/safety/DangerousGoods/Working%20Group%20of%20the%20Whole/IP.011Lithium%20Battery%20Fire%20Report.pdf

/15/	Webster, H.: /2006/	Flammability Assessment of Bulk-Packed, Rechargeable Lithium-Ion Cells in Transport Category Aircraft Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center Airport and Aircraft Safety Research and Development Division Fire Safety Branch, Atlantic City International Airport, Department of Transportation, Washington, 2006 https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/06-38.pdf
/16/	Lambotte, S.: /2012/	Neue Brandgefahr im Betrieb: Lithiumbatterien und –akkumulatoren Technische Sicherheit Bd. 2, Nr. 9, 2012, S. 10 – 13
/17/	BUW, GDV et al.: /2014/	Einsatz an stationären Lithium-Solarstromspeichern - Merkblatt für Einsatzkräfte , Bergische Universität Wuppertal – Fachgebiet Sicherheitstechnik/Abwehrender Brandschutz, Bundesverband Solarwirtschaft e.V. (BSW-Solar), Deutsche Gesellschaft für Sonnenenergie e.V. (DGS), Deutscher Feuerwehrverband e.V. (DFV), Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung-Fachbereich „Feuerwehren, Hilfeleistungen, Brandschutz (DGUV) , Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V. (GDV), Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. – Referat 5 (vfdb) , 1. Auflage 2014 , http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/BSW_Merkbl_A5_2014-ohnePasser.pdf
/18/	BSW, KIT et al.: /2014/	Sicherheitsleitfaden Li-Ionen-Hausspeicher, Bundesverband Solarwirtschaft (BSW), Bundesverband Energiespeicher, StoREgio Energiespeichersysteme e. V , Deutsche Gesellschaft für Sonnenenergie, ZVEH: TÜV Rheinland, VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V., CETECOM ICT Services GmbH, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. , Stand: Version 1.0 , Ausgabe: 11/2014, http://www.competence-e.kit.edu/img/Sicherheitsleitfaden_Li-Ionen_Hausspeicher_11_2014.pdf
/19/	Kaiser, J., et al.: /2014/	Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien als Energiespeicher in Verbindung mit Photovoltaikanlagen. Hinweise für Feuerwehren im Einsatz. Brandschutz – Deutsche Feuerwehrzeitung 8/14, S. 588 - 592
/20/	Kaiser, J., et al.: /2015/	Betrieb stationärer Kleinspeichersysteme auf der Basis von Lithiumzellen. vfdb-Zeitschrift, 3/2015, S. 111 – 116

/21/	Kaiser, J. - 2: /2015/	Persönliche Anfrage des Autors zum Entladen von Lithium-Ionen-Fahrzeugspeichern KIT, Karlsruhe, 2015
/22/	KIT /2014/	Kurz-Checkliste für Li-Ionen-Heimspeicher Karlsruher Institut für Technologie (KIT), KIT 06/2014/01 http://www.kit.edu/downloads/KIT_Li-Ionen_Checkliste.pdf
/23/	Mikolajczak, C. et al.: /2011/	Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Dordrecht, London, 2011
/24/	VwVwS: /1999, 2005/	Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS), Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie Umweltbundesamt, Berlin, 1999
/25/	GESTIS /2015/	GESTIS-Stoffdatenbank - Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp, Sankt Augustin, 2015
/26/	Enderlein,H. et al.: /2012/	Elektromobilität - Abschätzung arbeitswissenschaftlich relevanter Veränderungen. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (baua), Dortmund, Berlin, Dresden, 2012
/27/	BMVI /2015/	Gefahrgut Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Berlin, 2014 http://www.bmvi.de
/28/	M 228 /2015/	Multilaterale Vereinbarung M 228 nach Abschnitt 1.5.1 des ADR über die Beförderung von Prototypen großer Lithium-Ionen-Batterie-Baugruppen (UN 3480) Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur, Berlin, 2015
/29/	UN - Tests and Criteria /2009, 2013/	Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Manual of Tests and Criteria Part III, Section 38 Classification Procedures, Test Methods and Criteria Relating to Class 9 38.3 Lithium metal and lithium ion batteries Fifth revised edition, Amendment 1 und 2, United Na-

		tions New York, Geneva, 2009, 2013, http://www.unece.org/trans/danger/publi/manual/rev5/manrev5-files_e.html http://www.unece.org/trans/danger/publi/manual/rev5/manrev5-amendments.html
/30/	UN – Model Regulations /2013/	Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Model Regulations, Volume I, II Eighteenth revised edition, United Nations New York, Geneva. 2013, http://www.unece.org/trans/danger/publi/unrec/rev18/18files_e.html
/31/	ADR 2013 /2013/	Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route (ADR), gültig ab 1 Januar 2013, Volume I und II New York, Geneva. 2012 http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr_e.html http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr2013/13contentse.html
/32/	ADR 2015 /2014/	ADR 2015 European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road Volume I, Volume II, United Nations, New York and Geneva, 2014 http://www.unece.org/trans/danger/publi/adr/adr2015/15contentse.html
/33/	Ridder, K., Holzhäuser, J. /2014/	ADR 2015, ecomed Sicherheit, Heidelberg, München, Landsberg, Frechen, Hamburg 2014
/34/	IATA - 1 /2015/	International Air Transport Association (IATA), Dangerous Goods Regulations (DGR), 56th edition, 2015 http://www.iata.org/publications/dgr/pages/index.aspx
/35/	IATA - 2 /2015/	IATA Lithium Battery Guidance Document, 2015, Rev. 1 https://www.iata.org/whatwedo/cargo/dgr/Documents/lithium-battery-guidance-document-2015-en.pdf
/36/	IATA - 3 /2015/	Significant Changes and Amendments to the 56th Edition (2015) https://www.iata.org/whatwedo/cargo/dgr/Documents/significant-changes-DGR-56-en.pdf.

/37/	IATA - 4 /2015/	Lithium Batteries – Significant Changes on the way. http://www.iata.org/html_email/car1001654/lithium_batteries.pdf
/38/	IATA - 5 /2015/	IATA Gefahrgutvorschriften, 56. Ausgabe (Deutsch) Gültig ab 1. Januar 2015, Zusatz I bekanntgegeben am 15. Januar 2015
/39/	IMDG /2014/	International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG-Code) 2014 Amtliche deutsche Übersetzung (Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen) http://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Artikel/G/Gefahrgut/gefahrgut-recht-vorschriften-seeschifffahrt.html?linkToOverview=js
/40/	ICAO /2015/	International Civil Aviation Organization (ICAO) - Technical Instruction for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air http://www.icao.int/safety/dangerousgoods/pages/working-group-on-lithium-batteries-2014.aspx
/41/	RID /2015/	Übereinkommen über den internationalen Eisenbahnverkehr (COTIF) Anhang C - Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID) http://www.otif.org/veroeffentlichungen/rid-2015.html
/42/	ADN /2015/	Europäisches Übereinkommen vom 26. Mai 2000 über die internationale Beförderung von gefährlichen Gütern auf Binnenwasserstraßen (ADN) Enthält die Beigefügte Verordnung, gültig ab 1. Januar 2013 - offizielle deutsche Übersetzung - http://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/VerkehrUndMobilitaet/Gefahrgut/adn_2013.pdf?__blob=publicationFile
/43/	BAM – TES /2015/	Fachportal TES Technische Sicherheit - Gefahrgutumschließungen, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Fachbereich 3.1 – Gefahrgutverpackungen, Berlin 2015 http://www.tes.bam.de/de/regelwerke/gefahrgutvorschriften/
/44/	BAM-Prüfungen	Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter.

	und Kriterien /2015/	Handbuch über Prüfungen und Kriterien, Fünfte überarbeitete Ausgabe, ST/SG/AC. 10/11/Rev.5, Vereinigte Nationen, New York und Genf, 2009, Deutsche Übersetzung, 2015, Überarbeitete und durch Amendment 1 und 2 sowie durch das Corrigendum 2012 ergänzte und korrigierte Fassung. http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen_medien/handbuch_befoerderung_gefaehrlicher_gueter.pdf BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin 2015
/45/	BAM-Allgemeinverfügung /2013/	Allgemeinverfügung zur Beförderung von beschädigten oder defekten Lithium-Metall-Zellen oder Lithium-Metall-Batterien der UN-Nummer 3090, Lithium-Metall-Zellen oder Lithium-Metall-Batterien in Ausrüstungen der UN-Nummer 3091, sowie Lithium-Ionen-Zellen oder Lithium-Ionen-Batterien der UN-Nummer 3480, Lithium-Ionen-Zellen oder Lithium-Ionen-Batterien in Ausrüstungen der UN-Nummer 3481 auf der Straße (Allgemeinverfügung für beschädigte Lithiumbatterien) BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin, 2013
/46/	UN – Multilaterale Vereinbarungen /2015/	Multilateral agreements List of Bilateral and Multilateral Agreements Procedures to be followed for the communication of multilateral agreements concluded in accordance with Section 1.5.1 of ADR, UN Economic Commission for Europe Information Service, Genf, 2015 United Nations http://www.unece.org/trans/danger/multi/multi.html
/47/	RSEB /2013/	Richtlinien zur Durchführung der Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) und weiterer gefahrgutrechtlicher Verordnungen Durchführungsrichtlinien-Gefahrgut – RSEB – Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Bonn, 2013

/48/	ECE R 100 /2013/	ECE Regulation No. 100, Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to specific requirements for the electric power train, Revision 2, Annex 8E, Fire resistance, United Nations, Genf 2013, http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29regs81-100.html
/49/	KMVSS	Korea Motor Vehicle Safety Standards (KMVSS) Test Procedure Annex 1, Part No 48 Traction Battery Safety Test - Fire resistance Test, Draft Amendment (Plan to Revise in 2013) https://www2.unece.org/wiki/download/attachments/4784289/EVS-02-07e.ppt?api=v2
/50/	GGVSEB /2015/	Verordnung über die innerstaatliche und grenzüberschreitende Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, mit Eisenbahnen und auf Binnengewässern (Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt - GGVSEB) Ausfertigungsdatum: 17.06.2009 Stand: Neugefasst durch Bekanntmachung vom 30.März 2015, http://www.gesetze-im-internet.de/ggvseb/BJNR138900009.html
/51/	ZVEI, IVG, EPTA /2014/	Leitfaden für den Transport von Lithium-Ionen-Batterien für Elektrowerkzeuge und elektrische Gartengeräte: Umsetzung der Gefahrgut-Regelungen, EPTA (The European Power Tool Association), Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V. (ZVEI), Brüssel, Frankfurt, 2014 http://www.zvei.org/Downloads/Elektrowerkzeuge/Leitfaden-fuer-den-Transport-von-Lithium-Ionen-Batterien.pdf
/52/	ZVEI /2012/	Sicherer Umgang mit Lithiumbatterien, Leitfaden zur Erstellung von produktspezifischen Merkblättern, ZVEI Merkblatt Nr. 2, Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V. (ZVEI), Frankfurt, Mai 2012
/53/	Niegel, H.-J.: /2010/	E-Mobilität: Transport von Lithium-Batterien Verband der Automobilindustrie e. V. (VDA), Berlin, 2010 http://archiv.iaa.de/2010/fileadmin/user_upload/2010/deutsch/downloads/fv/vortraege/06/6-Niegel_Daimler.pdf
/54/	VDA	Unfallhilfe & Bergen bei Fahrzeugen mit Hochvolt-

	/2013/	Systemen, Verband der Automobilindustrie e. V. (VDA), Berlin, 2013 https://www.vda.de/de/publikationen/publikationen_downloads/detail.php?id=1200
/55/	Securius, P., Kähler, N. /2013/]	Studie zum Brandschutz bei der Beförderung von Fahrzeugen mit Elektroaggregaten oder mit Elektroantrieb auf RoRo- und RoPax-Schiffen Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung BMVBS, Germanischer Lloyd SE, Bericht Nr. 2013.003, Version 2013-12-05, http://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/VerkehrUndMobilitaet/Wasser/brandschutz-roro-schiffen.pdf?__blob=publicationFile
/56/	Amereller, N.: /2014/	Versand von Lithiumbatterien = Versand von Gefahrgut IT-Recht Kanzlei, München, 2014 http://www.it-recht-kanzlei.de/lithiumbatterien-gefahrgut-versand-kennzeichnung.html
/57/	UKBW: /2013/	UKBW-infoAS, Präventions-CD, Symbolbibliothek Professional 6.1, Unfallkasse Baden-Württemberg, Stuttgart, Karlsruhe, Jedermann-Verlag GmbH, Heidelberg, 2013
/58/	DHL /2014/	Deklaration von Lithium Batterien nach der 55. Edition der IATA-DGR 2014,
/59/	Deutsche ACCUmotive: /2014/	Was für Zellformen gibt es? Deutsche ACCUmotive GmbH & Co. KG, Kirchheim u. Teck / Nabern, 2014 Internet: http://www.accumotive.com
/60/	Dudenhöffer, F.: /2010/	Batteriespitzentechnologie für automobile Anwendungen und ihr Wertschöpfungspotential für Europa. Ifo Schnelldienst, 11/2010, S. 19 - 27 http://www.cesifo-group.de/DocDL/ifosd_2010_11_3.pdf
/61/	Keune, H., Augustin, M.: /1972/	Chimica – ein Wissensspeicher Band I, Anorganische Chemie, Organische Chemie VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972
/62/	Kunkelmann, J.: /2010/	Brandschutz in Genlaboren - Einsatz von Wassernebel- und Gaslöschanlagen Teil 1: • Brand- und Rauchausbreitung in Gebäuden - Allgemeine Gefährdungsdarstellung • Biologische Gefährdung - Besonderheiten in Gebäuden mit mikrobiologischen und gentechnischen

		Bereichen • Eigenschaften von ortsfesten Löschanlagen (Sprinkler, Wassernebel, Inertgas, Sauerstoffreduktion, Halonersatzstoffe) • Beurteilungskriterien für den Einsatz von ortsfesten Löschanlagen in mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen Forschungsbericht Nr. 149 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruhe, Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2010), http://www.ffb.uni-karlsruhe.de/392. sowie Präsentation: Brandschutz in mikrobiologischen und gentechnischen Bereichen - Einsatz von Wasser- und Gaslöschanlagen http://www.ffb.kit.edu/download/KIT_FFB_Kunkelmann_-_Genlabore_-_Einsatz_von_Wasser-_und_Gasloeschanlagen-26.pdf
/63/	Kunkelmann, J.: /2010-2/	Anwendungsbereiche für Wassernebel-Löschanlagen (geeignete und wirtschaftlich sinnvolle Nutzungen) und erforderliche Löschwassermengen in Abhängigkeit einer `Brandgefahrenklasse´. Teil 2: • Brand- und Löschversuche mit Hochdruck-Wassernebel im 25 m²- Brandraum • Auslöseverhalten von fotoelektronischen Rauchmeldern und • Vergleich der Löschwirkung von Nieder- und Hochdruck-Wassernebel Forschungsbericht Nr. 144 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruhe, Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2010).
/64/	Bussenius, S.: /1996/	Wissenschaftliche Grundlagen des Brand- und Explosionsschutzes, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, Berlin, Köln, 1996
/65/	Opp, A.: /2013/	Gefahren durch Lithium Akkus. S+S Report, S. 6 – 8, 2/2013
/66/	Canon /2015/	Gefälschte Akkus – Warnhinweis zu gefälschten Lithium-Ionen Akkus und Akku-Ladegeräten. http://www.canon.de/for_home/product_finder/camcorders/high_definition_hd/counterfeit_batteries.aspx Canon Deutschland GmbH, Krefeld, 2015

/67/	BOS Berlin /2014/	Thermischer Test HRT incl. Akku, HBT und HSG Digitalfunk BOS Berlin, Feuerwehr Berlin, 2014
/68/	Saupe, A. et al.: /2015/	Realbrandversuche zum sicheren Transport von Lithium-Ionen-Modulen vfdb 1/2015, S. 14 – 21
/69/	Reeh, A., Thorns, J.: /2014/	Filderstadt: Brand eines Photovoltaik-Solarspeichers – Erkenntnisreicher Einsatz bei einer neuen Technologie, Brandschutz – Deutsche Feuerwehrzeitung, 4/14, S. 302 - 307
/70/	DIN VDE 0132 /2012/, E DIN VDE 0132 /2014/	DIN VDE 0132 bzw. E DIN VDE 0132: Brandbekämpfung und technische Hilfeleistung im Bereich elektrischer Anlagen, VDE bzw. Beuth Verlag GmbH, Berlin 2012, 2014
/71/	DGUV-I 8686 /2012/	Qualifizierung für Arbeiten an Fahrzeugen mit Hochvoltsystemen, BGI/GUV-I 8686, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2012
/72/	DGUV 205-022 /2012/	Rettungs- und Löscharbeiten an PKW mit alternativer Antriebstechnik, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), DGUV Information 205-022, 2012
/73/	AUVA /2014/	Sicher Umgang mit Lithium-Batterien. Sicherheitsinformationen der Allgemeinen Unfallversicherungsanstalt, M 480 Sicherheit kompakt, Allgemeine Unfallversicherungsanstalt (AUVA), Wien, 2014
/74/	Amon, F. et al.: /2012/	Fire risks associated with batteries Fire Technology SP Report 2012:66, Borås, 2012
/75/	Ditch, B., de Vries, J.: /2013/	Flammability Characterization of Lithium-ion Batteries in Bulk Storage, FM Global, Boston-Providence Turnpike, Norwood, 2013, www.fmglobal.com/assets/pdf/P13037.pdf
/76/	GCAA /2010/	Air Accident Investigation Sector – Final Air Accident Investigation Report Uncontained Cargo Fire Leading to Loss of Control Inflight and Uncontrolled Descent Into Terrain, General Civil Aviation Authority of the United Arab Emirates Dubai 2010 http://www.gcaa.gov.ae/en/ePublication/admin/iradmin/Lists/Incidents%20Investigation%20Reports/Attachments/40/2010-2010%20-%20Final%20Report%20-%20Boeing%20747-44AF%20-%20N571UP%20-

		%20Report%2013%202010.pdf
/77/	Boeing 787 /2013-1/	http://de.wikipedia.org/wiki/Boeing_787 sowie Possible Solutions for the Battery Problem on the Boeing 787 http://batteryuniversity.com/learn/article/possible_solutions_for_the_battery_problem_on_the_boeing_787
/78/	Boeing 787 /2013-2/	Report on the serious incident to Boeing B787-8, ET-AOP London Heathrow Airport 12 July 2013 Air Accidents Investigation Branch Aircraft Accident Report 2/2015 Department for Transport Air Accidents Investigation Branch, Hampshire 2015
/79/	KIT-Competence E /2014/	Größter deutscher Solar-Speicher-Park Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Competence E, SolarWatt, Kostal Solar Electric, Karlsruhe 2014 http://www.competence-e.kit.edu/141.php
/80/	Denios /2015/	DENIOS direct GmbH, Bad Oeynhausen, 2015 http://www.denios.de/technik-sicherheitsraeume/technikcontainer/li-ionen-batteriepruefraeume-und-lagerung/
/81/	KE-TEC /2014/	KE-TEC GmbH, Weixler, R., Betzigau, 2014, http://www.ke-tec.com
/82/	Emrich, R., Huss, S.: /2015/	Fahrzeugbrände in Tiefgaragen und Brände von Elektrofahrzeugen. Brandschutz, Deutsche Feuerwehr-Zeitung, 5/15, S. 421 – 425
/83/	DIN EN 62619 (VDE 0510-39) /2014/	DIN EN 62619 (VDE 0510-39), Akkumulatoren und Batterien mit alkalischen oder anderen nicht säurehaltigen Elektrolyten – Sicherheitseinrichtungen für Lithium-Akkumulatoren und –Batterien für die Verwendung in industriellen Anwendungen, VDE Verlag, Beuth Verlag, Berlin April 2014
/84/	FwDV500 [2012]	Quelle: Einheiten im ABC-Einsatz, Feuerwehrdienstvorschrift 500 (FwDV 500), Ausschusses, Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung (AFKzV)2012, http://www.bbk.bund.de/DE/Service/Fachinformationsstelle/RechtundVorschriften/VorschriftenundRichtlinien/VolltextFwDv/volltextfwdv_node.html;jsessionid=969B7F8

		935E2CF66169EB41C228A7C1D.1_cid330
/85/	Egelhaaf, M. et al. /2013/	Löschversuche an Lithium-Ionen-Traktionsbatterien, Brandschutz – Deutsche Feuerwehrzeitung, 2/13, S. 104 - 111 siehe auch: http://www.dekra.de/de/pressemitteilung?p_p_lifecycle=0&p_p_id=ArticleDisplay_WAR_ArticleDisplay&_ArticleDisplay_WAR_ArticleDisplay_articleID=24844066
/86/	Kunkelmann, J.: /2014/	Bewertung der Löschmittel Wasser und Wasser mit Zusätzen für den Feuerwehreinsatz, bei besonderer Berücksichtigung von Bränden in ausgebauten Dachgeschossen. Forschungsbericht Nr. 169 der ständigen Konferenz der Innenminister und –senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Forschungsstelle für Brandschutztechnik (2014) http://www.ffb.uni-karlsruhe.de/392.php
/87/	Rodewald, G., Rempe, A.: /2005/	Feuerlöschmittel 7. Auflage, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 2005
/88/	de Vries, H.: /2008/	Brandbekämpfung mit Wasser und Schaum, 3. Auflage, ecomed Sicherheit, Landsberg, 2008
/89/	Battery University (CA) /2015/	BU-205: Types of Lithium-ion, CADEX, Richmond, Canada, 2015 http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
/90/	Batteryuniversity (D) /2015/	batteryuniversity.eu GmbH, Karlstein 2015 http://www.batteryuniversity.eu/Home/DE_index_1000.html
/91/	Mähliß, J.: /2012/	Aufbau, Funktionsweise und Gefährdungspotenzial von Li-Ionen-Zellen Elektronik ecodesign, 2012, S. 33 – 35 http://www.batteryuniversity.eu/Nuetzliche-Links/Batteriewissen/DE_index_1126.html
/92/	EltVO /2012/	Verordnung des Ministeriums für Verkehr und Infrastruktur über elektrische Betriebsräume – EltVO - Baden-Württemberg (MVI) , vom 28. Oktober 1975 , zuletzt geändert 25. Januar 2012 (GBl. Nr. 3, S. 65), in Kraft getreten am 28. Februar 2012
/93/	DIN EN 15527 /2018/	DIN EN 15527 Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

		in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS); Deutsche Fassung EN Beuth Verlag, Berlin 2008
/94/	DIN EN ISO 11885 /2009/	DIN EN ISO 11885 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES), Beuth Verlag, Berlin, 2009
/95/	DIN 38405-4 /1985/	DIN 38405-4 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Fluorid (D 4) Beuth Verlag, Berlin, 1985
/96/	DIN 38404-5 /2009/	DIN 38404-5 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 5: Bestimmung des pH-Werts (C 5), Beuth Verlag, Berlin, 2009
/97/	DIN 38404-4 /1976/	DIN 38404-4 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C); Bestimmung der Temperatur (C 4), Beuth Verlag, Berlin, 1976
/98/	DIN EN 27888 /1993/	DIN EN 27888 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985); Beuth Verlag, Berlin 1993
/99/	DIN EN 1189 /1996/	DIN EN 1189: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat; Beuth Verlag, Berlin 1996
/100/	DIN EN ISO 10304 /2009/	DIN EN ISO 10304-1: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Beuth Verlag, Berlin, 2009
/101/	ADFC /2015/	Allgemeiner Deutscher Fahrrad-Club e. V. (ADFC) Berlin, 2015 http://www.adfc.de
/102/	R + V /2013/, /2015/	Akkus von E-Bikes können Brände verursachen: Vorsicht beim Aufladen. Pressemitteilung des Infocenters der R+V Versicherung AG, Wiesbaden, 23. Juli 2013. https://www.ruv.de/de/presse/r_v_infocenter/pressemeldungen/20130723-ebikes.jsp

		E-Bikes und Pedelecs - die Leichtigkeit des Radelns, Ratgeber der R+V Versicherung AG, Wiesbaden, 2015 https://www.ruv.de/de/r_v_ratgeber/fahrzeug_verkehr/reise_verkehr/pedelec-e-bike.jsp
/103/	VdS 3471 /2015/	Ladestationen für Elektrostraßenfahrzeuge, Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V. (GDV), VdS Schadenverhütung GmbH, Köln 2015
/104/	DIN VDE 0100-722 /2012/	DIN VDE 0100-722 VDE 0100-722:2012-10 Errichten von Niederspannungsanlagen Teil 7-722: Anforderungen für Betriebsstätten, Räume und Anlagen besonderer Art – Stromversorgung von Elektrofahrzeugen; VDE Verlag GmbH, Berlin 2012
/105/	DIN EN 61851-1 /2012/	DIN EN 61851-1:2012-01; VDE 0122-1:2012-01 Elektrische Ausrüstung von Elektro-Straßenfahrzeugen - Konduktive Ladesysteme für Elektrofahrzeuge - Teil 1: Allgemeine Anforderungen Beuth Verlag GmbH, Berlin 2012
/106/	DIN EN 61851-23 /2014/	DIN EN 61851-23:2014-11; VDE 0122-2-3:2014-11 Konduktive Ladesysteme für Elektrofahrzeuge - Teil 23: Gleichstromladestationen für Elektrofahrzeuge Beuth Verlag GmbH, Berlin 2014
/107/	BATSO /2015/	Battery Safety Organization e. V. (BATSO e. V.), http://www.batso.org/, Berlin, 2015
/108/	DKE /2013/	Technischer Leitfaden Ladeinfrastruktur. Arbeitsgruppe 4 „Normung, Standardisierung und Zertifizierung" der Nationalen Plattform Elektromobilität (NPE), DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE, Frankfurt, Berlin, 2013 http://www.elektromobilitaet.din.de/sixcms_upload/media/3310/NPE_AG_4_Technischer_Leitfaden_Ladeinfrastruktur.pdf
/109/	W-Charge /2011/	Kontaktloses Laden von Elektrofahrzeugen -W-Charge FuE-Programm "Förderung von Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität" des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) http://www.elektromobilitaet.fraunhofer.de/content/dam/elektromobilitaet/de/documents/fsem_ii/abschlussbericht-w-charge.pdf Kassel, 2011

/110/	Keutel, K., et al.: /2014/	Lithium-Ionen-Akkumulatoren - Abbrandverhalten und Gasfreisetzung. Vfdb Jahresfachtagung, Dortmund 2014
/111/	GRS /2015/	Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS), Hamburg 2015 http://www.grs-batterien.de/grs-batterien/unser-system.html http://www.grs-batterien.de/fileadmin/fileadmin/Downloads/GRS_1-12-0071-01_Basisflyer_Sichere_Erfassung_105x210.pdf
/112/	BattG /2012/	Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz - BattG) Ausfertigungsdatum: 25.06.2009 Stand: Zuletzt geändert: 24.2.2012 http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/battg/gesamt.pdf
/113/	RAPEX /2015/	Rapid Alert System for dangerous non-food products http://www.baua.de/de/Produktsicherheit/Produktinformationen/RAPEX.html http://ec.europa.eu/consumers/safety/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.listNotifications
/114/	Baua /2015/	Liste der Produktrückrufe und Produktwarnungen Warnungen und Rückrufe von Produkten im Geltungsbereich des Produktsicherheitsgesetzes Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund 2015, http://www.baua.de/de/Produktsicherheit/Produktinformationen/Produktrueckrufliste.html
/115/	Lufthansa /2015/	Handgepäck bei Lufthansa Frankfurt/Main, 2015 http://www.lufthansa.com/de/de/Handgepaeck
/116/	Air France /2015/	Mitnahme von Lithiumbatterien und Lithium-Akkus. Paris, Frankfurt am Main, 2015 http://www.airfrance.fr/common/image/pdf/de/Bagages_batterie_lithium_de.pdf
/117/	Anonym /2015/	Amtlich anerkannter Prüfingenieur für Lithium-Ionen-Batterien, persönliches Gespräch mit dem Autor dieses Forschungsberichtes, Karlsruhe, 2015

/118/	Fleischhammer, M. et al.: /2015/	Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 274(0): p 432 – 439, 2015
/119/	BMW I3 /2013/	BMW i3 Production – Videos 2013 https://www.youtube.com/results?search_query=bmw+i3+production
/120/	Schmiegel, A. U.: /2014/	Die Leiden des Alters. pv magazine Deutschland, Solarpraxis AG, Berlin, 2014 http://www.pv-magazine.de/archiv/artikel-pvd/beitrag/die-leiden-des-al-ters_100014281/720/?tx_ttnews[backCat]=303&cHash=d001f7f5f42a8fb4d693364b11cda6ee
/121/	FFB /2011/	Prüfbericht eines akkreditierten chemischen Labors zur Analyse der Verbrennungsrückstände (Asche, Kondensat) an den Wänden und am Boden eines Versuchsraumes im Auftrag der Forschungsstelle für Brandschutztechnik am KIT, Karlsruhe 2011, (unveröffentlicht)
/122/	Tesla /2013/	Elektroauto: Tesla-Modell fängt zum dritten Mal Feuer SPIEGEL ONLINE, 2013 http://www.spiegel.de/auto/aktuell/erneuter-brand-eines-tesla-model-s-in-den-usa-a-932396.html

H i n w e i s

Die bisher veröffentlichten Forschungsberichte können auf den Homepages der

Forschungsstelle für Brandschutztechnik
am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
http://www.ffb.kit.edu

und des

Instituts der Feuerwehr Sachsen-Anhalt in Heyrothsberge
http://www.idf.sachsen-anhalt.de/ueber-uns/

eingesehen werden.